



Catarina Tiago Nunes

Licenciatura em Engenharia do Ambiente

**Recuperação de nutrientes nas
escorrências de centrífugas com
utilização de insolúveis de cal de ETA**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente – Perfil Engenharia Sanitária

Orientador: Leonor Miranda Monteiro do Amaral, Prof. Auxiliar, FCT
Nova

Co-orientador: Pedro Miguel Fontes de Matos, EPAL

Júri:

Presidente e Arguente: Prof. Douto António Pedro Mano

Vogal: Prof. Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa

Vogal: Eng^o. Pedro Miguel Fontes de Matos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro 2019

Recuperação de nutrientes nas escurências de centrífugas com utilização de insolúveis de cal de ETA

Copyright © Catarina Tiago Nunes, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

NOVA School of Science and Technology have the perpetual right with no geographical boundaries, to archive and publish this dissertation through printed copies reproduced on paper or digital form, or by any means known or to be invented, and to divulge through scientific repositories and admit its copy and distribution for educational purposes or research, non-commercial, as long as the credit is given to the author and publisher.

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer à Professora Doutora Leonor Amaral, minha orientadora de dissertação, não só por todo o apoio, orientação e revisão que me deu durante o meu trabalho, mas também por toda a disponibilidade e incentivo que teve para esta dissertação ser possível. Obrigada pela sua amizade e pelas conversas inesquecíveis de aprendizagem.

Ao Engenheiro Pedro Fontes pelo desafio proposto, por toda a dedicação e apoio prestado ao longo do desenvolvimento do trabalho, não esquecendo toda a simpatia e disponibilidade para co-orientar a minha dissertação. Obrigada por todas as conversas enriquecedoras.

Às Águas Vale do Tejo, particularmente à Engenheira Sónia Mexia por me acolher e permitir desenvolver o trabalho tanto na ETAR de Castelo Branco como em Évora. Saliento ainda a colaboração da Engenheira Susana Figueiredo e da Engenheira Vânia Gonçalves, por todo o apoio prestado, ajuda e disponibilidade em laboratório, o meu muito obrigada.

Ao meu pai, mãe e mano, por todo o apoio incondicional, confiança, encorajamento, dedicação e carinho que me dão em todas as etapas da minha vida, estarão sempre no meu coração. Tenho muita sorte em vos ter, sem vocês nada disto seria possível. Ao Ricardo, por todo o amor, paciência, motivação e renovação das minhas forças. A toda a minha família. Zé e Vaninha, obrigada por todo o apoio e conversas de horas

Por fim, mas não menos importante, obrigada às minhas amigas, Adriana, Sónia e Inês. Sem vocês nada teria sido igual. Obrigada, por todos os arrebitos que demos umas às outras, a nossa força é única. Fico com o coração cheio só de pensar que a nossa amizade ficará para sempre.

Agradeço a todos os meus professores e amigos, que de qualquer forma tiveram um papel importante no meu percurso académico e pessoal.

Resumo

Nos últimos anos, para além da otimização do sistema de tratamento da fase líquida nas ETAR do ponto de vista da eficiência para a qualidade e para a energia, a atenção tem vindo a ser cada vez mais centrada no problema dos fluxos que retornam à cabeça da estação. Dentro daquele que é hoje o paradigma da economia circular e da reutilização, de água ou de resíduos, chamou de forma relevante a atenção a elevada concentração de Ca nos insolúveis de cal, um subproduto da produção de água de cal utilizada nos sistemas de tratamento de águas, podendo transformar-se num agente potenciador da remoção de fósforo presente nas estações de tratamento de águas residuais.

Neste âmbito, realizaram-se ensaios de coagulação/floculação com o objetivo de determinar a dose ótima de insolúveis de cal para promover a remoção de nutrientes associados às escorrências provenientes da operação de centrifugação de lamas da ETAR de Castelo Branco e de Évora, de modo a evitar ou, pelo menos, minimizar o contributo em CQO, azoto e fósforo total associado ao retorno das escorrências da operação de desidratação para a cabeça da ETAR.

Os resultados obtidos demonstraram que com a concentração de $112,1 \text{ mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ como dose ótima de insolúveis de cal as eficiências de remoção para escorrências brutas e escorrências filtradas não obtiveram diferenças significativas. Em relação ao P_t as eficiências de remoção alcançaram valores superiores a 99% em ambas as ETAR e nas duas etapas realizadas (atingindo concentrações inferiores a $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Na ETAR de Castelo Branco a eficiência de remoção da CQO atingiu valores entre 62 e 66% e de SST entre 51 e 58,3%. Na ETAR de Évora a eficiência de remoção alcançada para a CQO situou-se entre 31,6 e 57,2% e de SST da ordem dos 50,6%, com exceção, nas escorrências filtradas, onde se verificou terem ocorrido erros experimentais. Em relação ao N_t e NH_4 não se registaram remoções significativas, destacando que a adição de insolúveis de cal promoveu um aumento de pH nas escorrências levando a que o aumento da dose de coagulante intensifique o cheiro a amoníaco e permaneça nas escorrências em concentrações elevadas.

Os ensaios demonstram que a utilização de insolúveis de cal nas escorrências pode ser uma forma de tratamento eficiente para a remoção de CQO, SST e P_t , económico a nível de despesas internas na ETAR e sustentável pelo reaproveitamento de um subproduto, materializando um exemplo concreto de aplicação dos princípios e da operacionalização de economia circular.

Palavras-chave: Escorrências, Insolúveis de cal, Centrifugas, Recuperação, Nutrientes, ETAR, Economia circular

Abstract

In the last years, in addition to optimizing the liquid phase treatment system in WWTP the point of view of efficiency for quality and energy, attention has been increasingly focused on the problem of flows that lake back to the head of the station. Within what is now the paradigm of circular economy and reuse, water or waste, the high concentration of Ca in the lime precipitates has been called a relevant attention, a by-product of lime water production used in water treatment systems, becoming a phosphorus removal agent present in wastewater treatment plants.

In this context, coagulation/flocculation tests were performed in order to determine the optimal dose of lime precipitates so as to promote the removal of nutrients associated the water flows from sludge dewatering processes of Castelo Branco and Évora, in order to avoid or at least minimize the contribution in COD, nitrogen and total phosphorus associated with the return of the reject water of the centrifugation operation to the WWTP head.

The results obtained showed that with the concentration of $112.1 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ as an optimal dose of lime precipitates the removal efficiencies for reject water and filtered reject water did not obtain significant differences. In relation to total phosphorus as removal efficiencies reached values greater than 99% in both as WWTP and in the two stages performed (reaching concentrations below $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). In the WWTP of Castelo Branco the removal efficiency of the COD reached values between 62 - 66% and TSS between 51 - 58.3%. In the Évora WWTP the removal efficiency achieved for the COD was between 31.6 - 57.2% and TSS of the order of 50.6%, except in the filtered reject water, where experimental errors occurred. Regarding N_t and NH_4 , there were no significant removals, highlighting that the addition of lime precipitates promoted an increase in pH in the reject water leading to the increased dose of coagulant to intensify the ammonia smell and remain in high reject water.

The tests show that the use of lime precipitates in the reject water can be an efficient form of treatment for the removal of COD, TSS and P_t , economic in terms of internal expenditure in the WWTP and sustainable by the reuse of a by-product, materializing a concrete example of the application of the principles and operationalization of the circular economy.

Keywords: Reject water, lime precipitates, dewatering, recovery, nutrients, WWTP, circular economy.

Índice

1.	Introdução.....	1
1.1.	Enquadramento	1
1.2.	Objetivo	2
1.3.	Estrutura da dissertação	3
2.	Revisão Bibliográfica	5
2.1.	Escurrências.....	5
2.2.	Origem das Escurrências	6
2.2.1.	Espeçamento.....	7
2.2.2.	Estabilização biológica	8
2.2.3.	Desidratação	9
2.3.	Caracterização das Escurrências.....	10
2.3.1.	Fósforo	10
2.3.2.	Azoto.....	12
2.3.3.	Alcalinidade, pH e Temperatura.....	14
2.3.4.	Sólidos suspensos totais.....	14
2.3.5.	Carência Química de Oxigénio	15
2.4.	Importância do tratamento da rede de escurrências.....	15
2.5.	Processos de tratamento e tecnologias	17
2.5.1.	Tratamento biológico	19
2.5.2.	Tratamentos físicos e químicos.....	22
2.5.3.	Precipitação química	25
3.	Caso Estudo	33
3.1.	Caracterização da ETA da Asseiceira.....	33
3.2.	Caracterização da ETAR de Castelo Branco	34
3.3.	Caracterização da ETAR de Évora	36
4.	Metodologia	39
4.1.	Jar-test.....	39
4.2.	Parâmetros Analisados	40
4.3.	Campanhas de amostragem das escurrências da ETAR de Castelo Branco	41
4.3.1.	Escurrências das centrífugas	41

4.3.2.	Etapa 1 e Etapa 2	42
4.3.3.	Doseamento de insolúveis de cal ETAR Castelo Branco	43
4.4.	Ecorrências da centrífuga da ETAR de Évora	45
4.4.1.	Etapa 1 e Etapa 2	46
4.4.2.	Doseamento de insolúveis de cal ETAR de Évora	47
5.	Resultados e Discussão	49
5.1.	Caracterização das escorrências na ETAR de Castelo Branco	49
5.2.	Caracterização dos insolúveis de cal	50
5.3.	Caracterização das escorrências da centrífuga da ETAR de Castelo Branco	50
5.4.	Caracterização das escorrências da centrífuga da ETAR de Évora	57
6.	Conclusão	65
7.	Considerações Finais	67
8.	Referências Bibliográficas	69
9.	Anexos	75
	Anexo I – Metodologia para a determinação do pH	75
	Anexo II - Metodologia para a determinação da CQO (HACH-LANGE)	77
	Anexo III - Metodologia para a determinação da CQO (Spectroquant)	79
	Anexo IV- Metodologia para a determinação do Azoto Total (HACH- LANGE)	81
	Anexo V - Metodologia para a determinação do Azoto Total (Spectroquant)	83
	Anexo VI - Metodologia para a determinação do Azoto Total (Spectroquant)	85
	Anexo VII - Metodologia para a determinação do Azoto Amoniacal (HACH- LANGE)	87
	Anexo VIII - Metodologia para a determinação do Azoto Amoniacal (Spectroquant)	89
	Anexo IX - Metodologia para a determinação do Fósforo Total (HACH- LANGE)	91
	Anexo X - Metodologia para a determinação do Fósforo Total (Spectroquant)	94
	Anexo XI - Metodologia para a determinação dos Sólidos Suspensos Totais	96
	Anexo XII – Análise à composição iónica da amostra de insolúveis de cal	97

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Comparação da concentração média de fósforo total (mg.L ⁻¹) nas escurrências dos diferentes tipos de tratamento de lama.	12
Tabela 2.2 - Comparação da concentração média de azoto total (mg.L ⁻¹) nas escurrências dos diferentes tipos de tratamento de lama.	13
Tabela 2.3 - Comparação da concentração média de SST (mg.L ⁻¹) nas escurrências dos diferentes tipos de tratamento de lama.	15
Tabela 2.4 - Comparação da concentração média de CQO (mg.L ⁻¹) nas escurrências dos diferentes tipos de tratamento de lama.	15
Tabela 2.5 – Ácido utilizados após o stripping e os produtos de reação associados.	24
Tabela 2.6 - Precipitação de fosfatos.	26
Tabela 2.7 - Diferentes espécies de cal utilizadas para a precipitação química do fósforo.	31
Tabela 4.1 - Volumes de insolúveis de cal e respetivas diluições a dosear em cada copo no ensaio Jar-test.	44
Tabela 5.1 - Parâmetros referentes às escurrências (5 de junho).	49
Tabela 5.2 - Caracterização da amostra de insolúveis de cal.	50
Tabela 5.3 - Caracterização inicial das escurrências brutas e filtradas, etapa 1 e etapa 2, respetivamente.	51
Tabela 5.4 - Eficiência de remoção após as escurrências passarem pelo processo de decantação e filtração.	51
Tabela 5.5 - Caracterização dos sobrenadantes do ensaio Jar-test (escurrências brutas).	52
Tabela 5.6 - Caracterização dos sobrenadantes do ensaio Jar-test (escurrências filtradas). ...	52
Tabela 5.7 - Caracterização inicial das escurrências brutas e filtradas, etapa 1 e etapa 2, respetivamente.	58
Tabela 5.8 - Eficiência de remoção após as escurrências passarem pelo processo de decantação e filtração.	58
Tabela 5.9 - Caracterização dos sobrenadantes do ensaio Jar-test (escurrências brutas).	59
Tabela 5.10 - Caracterização dos sobrenadantes do ensaio Jar-test (escurrências filtradas). .	59

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Esquema típico dos fluxos de uma ETAR.	5
Figura 2.2 - Alternativas para o tratamento de escorrências.	18
Figura 2.3 - Esquema de um processo de bioaumentação.	21
Figura 2.4 - Fração de NH_3 em solução a várias temperaturas e pH.	23
Figura 2.5 – Meio de enchimento (esquerda) e representação esquemática de uma torre de stripping.	23
Figura 2.6 - Esquema esquemático do processo de Stripping a vácuo.	25
Figura 2.7 - Diagrama de solubilidade dos fosfatos de Al, Ca, Fe em função do pH.	26
Figura 2.8 – Percentagem de remoção de ortofosfatos pelo aumento da razão molar Fe:PO ₄	28
Figura 2.9 - Variação da solubilidade da estruvite em função do pH.	29
Figura 2.10 - Quantidade de cal necessária para elevar o pH até 11 em função da alcalinidade presente na água	31
Figura 3.1 - Vista aérea da ETA da Asseiceira.	33
Figura 3.2 - Vista aérea da ETAR de Castelo Branco.	35
Figura 3.3 - Vista aérea da ETAR de Évora.	37
Figura 4.1 - Aparelho Jar-test utilizado nos ensaios, FC6S.	39
Figura 4.2 - Aparelho Jar-test utilizado nos ensaios, FP4	40
Figura 4.3 - Recolha da amostra das escorrências da mesa de espessamento 1.	41
Figura 4.4 - Recolha da amostra das escorrências da centrífuga 1.	41
Figura 4.5 - Amostras recolhidas da centrífuga 1, dia 31 de julho.	42
Figura 4.6 - Amostras recolhidas da centrífuga 2, dia 31 de julho.	42
Figura 4.7 - Amostra no jerrican composta pelas escorrências da centrífuga 1.	42
Figura 4.8 - Decantação e filtração das escorrências (etapa 2).	43
Figura 4.9 - Coagulante retido nas paredes das provetas	44
Figura 4.10 - Sobrenadantes após o ensaio Jar-test (etapa 1).	45
Figura 4.11 - Sobrenadantes após o ensaio Jar-test (etapa 2).	45
Figura 4.12 - Amostras recolhidas na centrífuga, 16 de junho.	46
Figura 4.13 - Processo de filtração das escorrências (etapa 2).	46
Figura 4.14 - Sobrenadantes após o ensaio Jar-test (etapa 1).	47
Figura 4.15 - Sobrenadantes após o ensaio Jar-test (etapa 2).	47
Figura 4.16 - Esquema representativo das etapas realizadas em laboratório.	48
Figura 5.1 - Concentrações de fósforo total existente nas escorrências.	49
Figura 5.2 - Variação do pH de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).	53
Figura 5.3 - Eficiência de remoção de CQO (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).	53
Figura 5.4 - Eficiência de remoção de N_t (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).	54

Figura 5.5 - Eficiência de remoção de NH_4 (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).....	54
Figura 5.6 - Eficiência de remoção de P_t (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).....	55
Figura 5.7 - Eficiência de remoção de SST (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).....	56
Figura 5.8 -Variação do pH e eficiência de remoção do P_t , das escurências brutas em relação à dose de insolúveis de cal adicionada, ETAR de Castelo Branco.	57
Figura 5.9 -Variação do pH e eficiência de remoção do P_t , das escurências filtradas em relação à dose de insolúveis de cal adicionada, ETAR de Castelo Branco.	57
Figura 5.10 - Variação do pH de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).....	60
Figura 5.11 - Variação do CQO (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).	60
Figura 5.12 - Variação do N_t (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).	61
Figura 5.13 - Variação do NH_4 (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).	61
Figura 5.14 - Variação do P_t (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).	62
Figura 5.15 - Variação do SST (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).....	63
Figura 5.16 - Variação do pH e eficiência de remoção do P_t , das escurências brutas em relação à dose de insolúveis de cal adicionada, ETAR de Évora.....	64
Figura 5.17 -Variação do pH e eficiência de remoção do P_t , das escurências filtradas em relação à dose de insolúveis de cal adicionada, ETAR de Évora.....	64
Figura 7.1 - Proposta de esquema de tratamento para as escurências da ETAR de Castelo Branco.	67

Lista de abreviaturas

AGV – Ácidos Gordos Voláteis

CQO – Carência Química de Oxigênio

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETAR – Estação de Tratamento de Água Residual

MS – Matéria seca

NH₄ – Azoto amoniacal

N_t – Azoto total

PAO –Phosphorus accumulation organisms (organismos acumuladores de fósforo)

PHB – Polihidroxibutirato

P_t – Fósforo total

SST – Sólidos Suspensos Totais

1. Introdução

1.1. Enquadramento

A água é um bem essencial para a sobrevivência de todas as espécies existente na Terra, e com a crescente população mundial, bem como o excessivo aumento dos setores agrícolas e industriais o seu consumo tem vindo a criar desequilíbrios entre as necessidades e a disponibilidade de água (Marecos & Albuquerque, 2010).

O ciclo urbano da água inicia-se pela captação no meio hídrico superficial (rios e albufeiras) ou subterrâneo (aquíferos). Seguidamente, a água é transportada para a Estação de Tratamento de Água (ETA), onde é sujeita a uma sequência de processos de tratamento, tais como coagulação, floculação e decantação de maneira a corrigir as características físicas, químicas e bacteriológicas que não se enquadrassem dentro dos parâmetros recomendáveis para o consumo, tornando-a adequada para abastecimento às populações. Nestes processos de tratamento originam-se inevitavelmente subprodutos, como lamas e insolúveis de cal (no caso da utilização de cal como coagulante). Com o aumento do consumo e consequentemente da produção de água, surge também o respetivo aumento acrescido da geração destes subprodutos, para que, nos próximos anos, a sustentabilidade e a ecoeficiência não sejam colocadas em risco, é necessário encarar a valorização destes subprodutos e estudar as medidas que permitam impor essa valorização, alterando o paradigma da utilização dos recursos (Águas de Portugal, 2019; PENSAAR 2020, 2015).

Após a utilização da água potável pelas populações e pelo universo das atividades produtivas essas águas, inicialmente de abastecimento, transformam-se em águas residuais. As águas residuais podem ter origem em usos domésticos, municipais ou industriais. De acordo com o Artigo nº 2, do Decreto-Lei nº 152/97 definem-se águas residuais em três categorias (Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de Junho, 1997):

a) “Águas residuais domésticas” como “as águas residuais de serviços e de instalações residenciais, essencialmente provenientes do metabolismo humano e de atividades humanas”;

b) “Águas residuais industriais” como “as águas residuais provenientes de qualquer tipo de atividade que não possam ser classificadas como águas residuais domésticas nem sejam águas pluviais”;

c) “Águas residuais urbanas” como “as águas residuais domésticas ou a mistura destas com águas residuais industriais e ou com águas pluviais”.

O tratamento de águas residuais numa ETAR pode ser dividido em três fases: fase líquida, fase sólida e fase gasosa. O fluxo único que entra na ETAR é submetido a diferentes etapas de tratamento, resultando no efluente final, que é descarregado, normalmente, num meio aquático; as lamas estabilizadas podem ser utilizadas como fertilizante no solo ou como compostagem

ou outros fins tal como valorização energética, tal como o biogás produzido durante a digestão anaeróbia que pode transformar estas infraestruturas em produtoras de energia. Dentro da ETAR existem uma série de circuitos internos que transportam, na maior parte dos casos, os sobrenadantes resultantes dos processos de separação, tal como as escorrências do tratamento da fase sólida, para a cabeça da estação de tratamento.

As escorrências são um fluxo de água que circula dentro da ETAR, numa corrente interna, através da rede de escorrências. Este fluxo normalmente representa 2% do afluente da estação de tratamento (Emiroglu, 2008).

Inevitavelmente, o fluxo de água presente na rede de escorrências apresenta elevadas concentrações em nutrientes. As cargas de azoto e de fósforo presentes nas escorrências de ETAR que realizam a remoção de nutrientes e apresentam digestão anaeróbia na fase sólida, normalmente, representaram 15 a 20% do azoto total do afluente e 25 a 30% do fósforo total do afluente (Bilyk, Taylor, Pitt, & Wankmuller, 2011). Como a desidratação não é um processo contínuo, durante uma parte do dia existe picos significativos de nutrientes nos processos a jusante das escorrências (Emiroglu, 2008; Environmental Protection Agency, 1997).

As escorrências representam um grande desafio para o desempenho eficiente do processo de tratamento de águas residuais devido à sua capacidade de aumentar a carga de nutrientes que retornam à cabeça da estação. Devido às exigências rigorosas da descarga de nutrientes para os efluentes, bem como a proteção do meio ambiente contra a eutrofização, o tratamento das escorrências é inevitável.

Em Portugal os limites de descarga de nutrientes no meio recetor são condicionados às disposições estipuladas no Regulamento aprovado pelo Decreto-Lei n.º 152/1997, de 19 de junho, que têm como objetivo estabelecer padrões de qualidade ambiental e de emissão de efluentes. Em zonas sensíveis sujeitas a eutrofização, em termos do nutriente azoto total, este está limitado a 10 a 15 mg.L⁻¹, enquanto que o fósforo total terá de apresentar uma concentração entre 1 a 2 mg.L⁻¹.

Neste panorama, através de novas tecnologias para o tratamento de escorrências, estas podem tornar a remoção e/ou recuperação dos nutrientes uma opção económica e ambientalmente sustentável.

1.2. Objetivo

Com a presente dissertação pretendeu-se determinar a dose ótima de insolúveis de cal para a remoção de nutrientes associados às escorrências provenientes da operação de centrifugação de lamas da ETAR de Castelo Branco e de Évora, de maneira a evitar ou, pelo menos, minimizar o contributo em CQO, azoto e fósforo total associado ao retorno das escorrências da operação de desidratação para a cabeça da ETAR.

1.3. Estrutura da dissertação

O presente documento encontra-se estruturado do seguinte modo:

- No **Capítulo 1** apresenta-se o enquadramento geral e os principais objetivos que se pretendem alcançar com a realização desta dissertação;
- O **Capítulo 2** resume os resultados da revisão bibliográfica onde é abordado o tema das escorrências nas ETAR, que inclui: a sua definição e origem; os resultados de estudos realizados sobre as suas características e propriedades; as vantagens do tratamento de escorrências numa ETAR e, por fim uma breve descrição dos principais processos e tecnologias para o tratamento da rede de escorrências;
- O **Capítulo 3** diz respeito à caracterização das linhas de tratamento da ETA da Asseiceira, origem da amostra dos insolúveis de cal proveniente do saturador de cal e das ETAR de Castelo Branco e da ETAR de Évora;
- No **Capítulo 4**, apresenta-se a metodologia utilizada para avaliar o potencial dos insolúveis de cal para a remoção de nutrientes, nomeadamente as amostras recolhidas e os parâmetros físico-químicos analisados;
- Os resultados das análises obtidas e discussão dos mesmos encontram-se no **Capítulo 5**;
- No **Capítulo 6**, são apresentadas as principais conclusões sobre a viabilidade da recuperação de nutrientes através do incremento de insolúveis de cal;
- As considerações finais e recomendações para futuros estudos em torno da área de estudo apresentam-se no **Capítulo 7**.
- Por fim, o **Capítulo 8** as referências bibliográficas e o **Capítulo 9** os anexos.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Escorrências

O sistema de tratamento convencional numa ETAR (Figura 2.1) inclui: o tratamento preliminar e o tratamento primário, onde ocorre a remoção de matéria suspensa sedimentável; o tratamento secundário que tem como principal objetivo a remoção da matéria carbonada, por processos biológicos e a remoção química ou biológica de nutrientes (fósforo, azoto, ou ambos); por vezes, o tratamento terciário que tem como objetivo a remoção dos sólidos suspensos remanescentes e a destruição/inativação de microrganismos patogénicos presentes nos efluentes (Metcalf & Eddy, 2014). Estes processos conduzem à produção de subprodutos, como gradados, areias, escumas e lamas. Estas últimas, em termos volumétricos, representam a maior fração dos subprodutos.

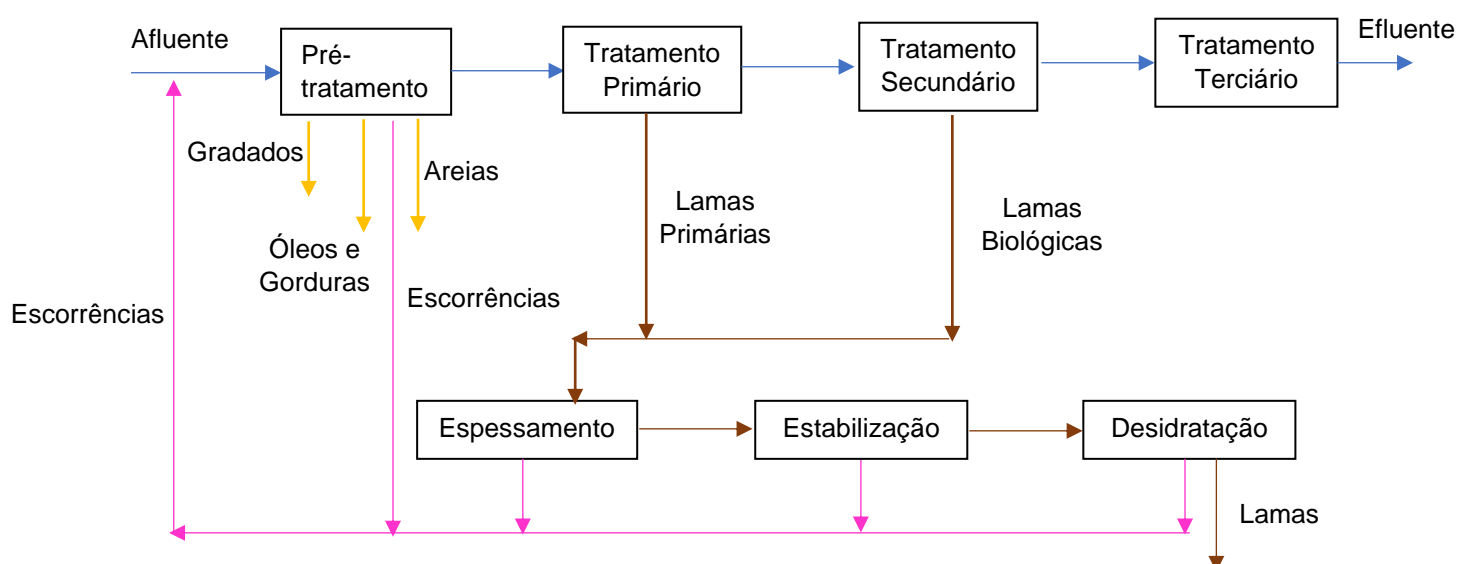


Figura 2.1 - Esquema típico dos fluxos de uma ETAR.

Numa ETAR, a lama proveniente do tratamento primário apresenta uma concentração de sólidos entre 2 a 7 % de matéria seca (MS), enquanto que nas lamas secundárias/biológicas a concentração de sólidos varia com o processo biológico, num intervalo entre 0,5 e 4 % de MS (Turovskiy & Mathai, 2006).

A lama produzida durante os processos de tratamento de águas residuais é essencialmente constituída por matéria orgânica, nutrientes (azoto, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre), metais pesados (a sua concentração aumenta quando existem descargas industriais) e uma percentagem reduzida de compostos orgânicos (dioxinas, compostos

bifenilos policlorados (PCB) e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH)) e organismos patogénicos (vírus, bactérias, helmintas e protozoários) (Victor, 2010).

Dependendo da sua origem, cerca de 95 a 99% da lama é água. Desta maneira, é importante que essa água seja recuperada através dos processos de espessamento, estabilização e desidratação (Turovskiy & Mathai, 2006). O fluxo de água proveniente do tratamento da fase sólida é denominado como escorrência ou sobrenadante. Na literatura, encontramos nomes como licor de lama, licor de retorno, licor concentrado de lama, sobrenadante do digestor ou filtrado (Yang, Zhao, Babatunde, & Kearney, 2009).

Sendo que, as lamas são constituídas pelas características anteriormente descritas isto significa que as escorrências também apresentam uma composição semelhante. Devido à sua baixa qualidade, torna-se inaceitável a descarga direta deste fluxo para as águas superficiais, logo, este é encaminhado para a entrada da estação de tratamento.

Normalmente, as escorrências são recirculadas e tratadas da mesma maneira que a água residual afluente à ETAR. No entanto, esse tratamento pode ser dispendioso, devido ao aumento da carga no afluente e a possibilidade de causar sobrecargas elevadas no tratamento da fase líquida levando assim a um aumento do consumo energético nos tratamentos a jusante. Em alguns casos, a construção de bacias de equalização são a opção mais vantajosa para diminuir as cargas provenientes das escorrências no tratamento a jusante (Qasim & Zhu, 2018b). Estudar a hipótese e viabilidade de um tratamento de escorrências separadamente do tratamento da água residual torna-se assim da maior pertinência e com benefícios significativos. Para se obter uma melhor perspectiva em relação ao tipo de tratamento comumente efetuado na linha de escorrências, é apresentado um resumo detalhado dos vários processos existentes na literatura.

2.2. Origem das Escorrências

Durante o tratamento de águas residuais o subproduto “lamas” é inevitável. O termo lamas refere-se aos sólidos que sedimentam e se separam durante o tratamento de águas residuais. Estes sólidos são originários de vários processos de tratamento, como: o tratamento primário, tratamento secundário, e por vezes, do tratamento terciário. A quantidade de lama produzida depende do grau de tratamento ou da qualidade do efluente tratado, ou seja, quanto maior for o grau de tratamento das águas residuais, maior será a quantidade de lamas geradas, considerando a mesma qualidade de entrada.

O tratamento da fase sólida diz respeito ao tratamento das lamas geradas na ETAR. O teor de água na lama é muito elevado e os sólidos constituem apenas uma parte da mesma. Portanto, de maneira a reduzir a quantidade de lamas a encaminhar para aterro ou outro destino final, é necessária uma sequência de processos que conduzam à estabilização, e à redução do teor de água.

As operações de tratamento de lamas produzem dois fluxos: sólidos (lama) e um fluxo líquido (escorrências).

De seguida são descritos os processos convencionais de tratamento de lamas onde se originam as principais escorrências de uma ETAR.

2.2.1. Espessamento

O espessamento destina-se a aumentar a concentração de sólidos das lamas provenientes dos decantadores, e consequentemente reduzir assim uma porção da fração húmida existente nas mesmas (Metcalf & Eddy, 2014).

- **Gravítico**

O espessamento gravítico é um dos métodos mais utilizados. Este é efetuado em tanques de betão circulares podendo ter ou não uma ponte raspadora, similares aos tanques convencionais de sedimentação, onde os sólidos sedimentam no fundo do mesmo e posteriormente são removidos (Communities, 2001). Dado que as lamas primárias apresentam sólidos mais densos que as lamas secundárias, este tipo de tratamento é mais utilizado para lamas primárias e mistas.

No espessador gravítico existem três zonas distintas: zona do sobrenadante clarificado (topo); zona de sedimentação (meio); zona de espessamento (fundo) (Qasim & Zhu, 2018b).

O sobrenadante que resulta deste processo é retirado e enviado para a cabeça da estação ou para um tratamento específico de escorrências (Metcalf & Eddy, 2014), enquanto que as partículas sedimentadas se aglomeram e formam uma massa de lama comprimida (Qasim & Zhu, 2018b).

- **Flotador por ar dissolvido**

O processo de flotação por ar dissolvido é efetuado através da injeção de bolhas finas de gás, ar, no meio líquido. O peso volúmico dos sólidos suspensos é reduzido pela fixação da microbolha e elevam as partículas sólidas à superfície e, portanto, esta técnica é a mais utilizada quando as partículas sólidas apresentam uma taxa de sedimentação reduzida. Embora o desempenho deste processo seja superior ao espessamento gravítico os custos de energia são mais elevados (Communities, 2001).

- **Centrifugação**

A centrifugação é utilizada para espessamento e desidratação das lamas. Estas requerem elevadas potências e manutenção, por esta razão, o seu uso é limitado a estações de tratamento onde a disponibilidade de espaço é limitado e quando as lamas são difíceis de engrossar pelos meios anteriormente descritos. (Qasim & Zhu, 2018b)

2.2.2. Estabilização biológica

Após o espessamento da lama, esta é estabilizada de maneira mineralizar compostos orgânicos, eliminar odores, destruir agentes patogênicos, inibir, reduzir ou eliminar o potencial de fermentação e melhorar as características de desidratação. (Qasim & Zhu, 2018b).

- **Digestão anaeróbia**

Consiste em confinar a lama espessada num digestor fechado a uma temperatura de cerca de 35°C, durante 20 dias, por forma a garantir uma boa estabilização e desinfecção através da conversão microbiológica, na ausência de oxigénio, de substratos orgânicos a metano, dióxido de carbono e água (Metcalf & Eddy, 2014).

Esta digestão é dividida em quatro etapas: hidrólise, acidogénese, acetanogénese e metanogénese (Communities, 2001). Na primeira fase, hidrólise, ocorre a decomposição dos compostos orgânicos complexos solúveis em compostos orgânicos simples; na acidogénese ou fermentação, estes últimos são transformados em ácidos gordos voláteis, dióxido de carbono e hidrogénio; na acetanogénese os ácidos gordos e álcool anteriormente referidos são oxidados e geram acetato, CO₂ e H₂; durante a metanogénese as bactérias metanogénicas produzem metano a partir do acetato ou hidrogénio e dióxido de carbono.

O processo de estabilização anaeróbia produz os seguintes subprodutos: sobrenadante (fração líquida), lama digerida (fração sólida) e o biogás (fração gasosa). O sobrenadante é uma fração líquida rica em diversos nutrientes. A lama remanescente é estável, sem odores e agentes patogênicos, a necessidade de energia elétrica é quase nula, e ainda resulta na produção de biogás. Os problemas associados à digestão anaeróbia são o elevado custo de investimento, a necessidade de operação qualificada e a baixa qualidade das escorrências (Qasim & Zhu, 2018b)

Aproximadamente 60% da matéria orgânica é degradada durante o processo de digestão anaeróbia (Meyer & Wilderer, 2004). O biogás produzido é utilizado nas caldeiras de maneira a manter uma temperatura adequada ao digestor e se possível, produzir eletricidade para os consumos internos da estação de tratamento (Communities, 2001)

- **Digestão aeróbia**

Na digestão aeróbia, a lama é introduzida num digestor com condições aeróbias. Para existir a estabilização total da matéria orgânica é necessário que as lamas permaneçam dentro do digestor durante 40 dias a uma temperatura de 20°C ou 60 dias a uma temperatura de 15°C (Metcalf & Eddy, 2014).

As vantagens que apresentam em comparação com a digestão anaeróbia são: a redução dos sólidos voláteis no digestor aeróbio é aproximadamente idêntica à obtida anaerobiamente, baixa concentração de CQO no sobrenadante, produção de lamas sem odores e biologicamente estável, operação fácil, baixo investimento. Contrariamente, apresentam as seguintes desvantagens: elevado custo de energia associado ao oxigénio

introduzido no digestor (5 a 10 vezes superior a energia gasta comparativamente com a digestão anaeróbia), os sólidos produzidos têm características não muito favoráveis para a desidratação (Communities, 2001; Metcalf & Eddy, 2014).

Em ambos os processos de digestão os produtos finais são as lamas estabilizadas e um sobrenadante relativamente claro. Este é retirado dos digestores e devolvido à entrada da estação de tratamento, por forma a passar novamente pelo tratamento da fase líquida e remover os seus componentes.

2.2.3. Desidratação

A desidratação é necessária para reduzir o teor de humidade presente na lama que é encaminhada para aterro ou para valorização agrícola. Os sistemas de desidratação podem-se classificar em naturais ou mecânicos. Estes últimos, têm como base a utilização de energia externa, enquanto que os naturais baseiam-se na evaporação (Qasim & Zhu, 2018b). A escolha do sistema de desidratação é determinada pelas características da lama, espaço disponível na estação de tratamento e destino final das mesmas (Metcalf & Eddy, 2014).

- **Leitos de secagem**

É considerada uma das técnicas mais simples e é bastante utilizada para estações de tratamento de menores dimensões, onde o custo da área de implementação seja acessível. Neste caso não são necessários equipamentos eletromecânicos, pois a lama é desidratada apenas pela ação do sol, ou seja, o seu desempenho depende apenas das condições meteorológicas. Oferece custos operacionais mais baixos e pouca manutenção (Communities, 2001). Segundo Metcalf & Eddy (2014) este tipo de desidratação é normalmente utilizada para desidratar lamas estabilizadas das ETAR que têm processos de tratamento por lamas ativadas em baixa carga.

- **Filtros banda**

Este tipo de desidratação é efetuada em equipamentos de desidratação de alimentação continua com duas telas porosas em movimento, onde existe uma zona de drenagem por gravidade, zona de baixa pressão e zona de alta pressão (Qasim & Zhu, 2018b).

Têm como vantagem: operação e manutenção simples; operação contínua, baixo consumo de energia e alto teor de retenção de sólidos. Em contrapartida, necessitam de grandes volumes de água de lavagem e a adição de polímeros. Os teores típicos de sólidos na lama estão entre 15% a 35% e uma taxa de captura de sólidos de 95% a 98% (Qasim & Zhu, 2018b).

- **Filtros prensa**

Com os filtros prensa é possível alcançar valores entre 30% a 45% de desidratação. Apresentam como vantagens: elevadas concentrações de sólidos na lama desidratada e as escorrências são clarificadas. As desvantagens incluem complexidade mecânica, elevados

custos químicos, manutenção elevada e limitações na vida útil do tecido do filtro (Qasim & Zhu, 2018b)

- **Centrífuga**

A centrífuga é um equipamento mecânico que utiliza as forças centrífugas para a separação sólido-líquido. São equipamentos de operação simples e contínua, compactos, elevadas concentrações de sólidos nas lamas, odores mínimos e fácil instalação. No entanto por vezes, é necessário o doseamento de polímero, um elevado gasto de energia, altos custos de operação e manutenção, causa ruído e vibrações. As escorrências produzidas são devolvidas à entrada da estação de tratamento (Qasim & Zhu, 2018b).

2.3. Caracterização das Escorrências

Em termos de composição física e química, as escorrências apresentam características diferentes do afluente que chega à ETAR. Isto porque, o tipo de lama tratada, as tecnologias utilizadas durante o tratamento primário e secundário, o método de digestão e desidratação que as lamas são submetidas, fornecem diferentes concentrações de nutrientes às escorrências (Thorndahl, 1993). Por exemplo, as concentrações de azoto amoniacal e de ortofosfatos resultantes da digestão dependem das concentrações presentes nos sólidos que alimentam o digestor e da eficiência de degradação dos mesmos (Bowden *et al*, 2015). Em relação ao tipo de desidratação, por exemplo a água de lavagem dos filtros prensa é combinada com o seu filtrado, resultando numa diluição dos nutrientes e numa redução da temperatura. Já na desidratação através de centrifugas mecânicas, as concentrações das escorrências são muito próximas das concentrações de sobrenadantes de digestores anaeróbios (Bowden *et al*, 2015).

Este subcapítulo resume as características típicas das escorrências.

2.3.1. Fósforo

Em elevadas concentrações, o fósforo descarregado das estações de tratamento de águas residuais para massas de água pode ser o principal fator da eutrofização desses meios. Nas águas residuais este nutriente aparece sob a forma de ortofosfatos (fosfatos), polifosfatos e fósforo orgânico. Este último pode ser encontrado na forma solúvel, coloidal ou particulado. Nas águas residuais domésticas, o fósforo total varia, geralmente, entre 4 a 16 mg.L⁻¹ (Metcalf & Eddy, 2014).

Durante o processo de lamas ativadas, o fósforo é retido nas lamas, desde que estas permaneçam em condições aeróbias. Quando a lama apresenta défice em oxigénio molecular, ocorre a libertação de fósforo. Os processos como espessamento, digestão anaeróbia e desidratação são responsáveis pela libertação de fosfatos para a fase líquida.

Durante o espessamento gravítico das lamas biológicas, um tempo de retenção hidráulico de cerca de um dia é suficiente para libertar cerca de 50% de todo o polifosfato

presente nas mesmas. Após dois dias, a liberação está quase completa. O espessamento gravítico de lamas mistas levará a um aumento da liberação de fosfatos, devido à presença de CQO suficientemente biodegradável na lama primária (Haandel & Lubbe, 2012).

A fração de fósforo quando exposta a condições anaeróbias tende a aumentar. Pois a presença de ácidos gordos voláteis (AGV) no processo de digestão anaeróbia causa o desenvolvimento de uma população de microrganismos heterotróficos aeróbios: os organismos acumuladores de fósforo (PAOs - phosphorus accumulation organisms). Estes microrganismos armazenam e absorvem intracelularmente os AGV do material orgânico presente na água residual, como o polihidroxibutirato (PHB). A energia destes microrganismos é obtida através da quebra das pontes fosfatadas das cadeias polifosfatadas inorgânicas, e deste processo resulta a produção e liberação de ortofosfatos para a fração líquida do digestor anaeróbio.

A concentração de fósforo afluente à ETAR é um parâmetro importante a monitorizar. Para as ETAR em que o tratamento é efetuado com remoção biológica de fósforo, o teor de fosfatos existentes nas efluentes é significativo. Durante o processo de digestão anaeróbia, a liberação de fósforo deve ser considerada, pois de acordo com Momberg & Oellermann (1992) as concentrações finais de fósforo presentes no sobrenadante do mesmo aumentaram 6 vezes em relação às iniciais (de 10 mg.L⁻¹ para 60mg.L⁻¹), isto devido à liberação do fósforo, presente em moléculas complexas, durante o processo anaeróbio (Gokyay & Alshami, 2017).

Ivanov *et al* (2005), descreve que a concentração de fósforo presente nas efluentes é cerca de 50 a 200 mg.L⁻¹ e, normalmente, 10 - 50 % do fósforo existente no tanque de lamas ativadas das ETAR provem das efluentes dos digestores anaeróbios e das efluentes da desidratação de lamas, levando a um impacto negativo considerável em todo o processo de lamas ativadas e resultando de um ciclo constante de nutrientes.

A concentração de ortofosfatos nas efluentes depende do tipo de tratamento da fase líquida e do grau de precipitação nos digestores como o: fosfato de amónio, estruvite, fosfato de cálcio ou fosfato de ferro (Bowden *et al*, 2015).

A Tabela 2.1 apresenta alguns exemplos de concentrações de fósforo em efluentes encontrados por diferentes autores.

Tabela 2.1 - Comparação da concentração média de fósforo total (mg.L⁻¹) nas escorrências dos diferentes tipos de tratamento de lama.

Parâmetro	Origem das escorrências	Gama	Referência
Fósforo (mg.L⁻¹)	Linha de escorrências ⁽¹⁾	14,2 - 56	(Gokyay & Alshami, 2017)
	Digestor anaeróbio	15 - 500	(Henze & Comeau, 2008; Phillips, <i>et al</i> 2014)
	Digestor aeróbio	20 - 250	(Qasim & Zhu, 2018b)
	Espessador gravítico	3 - 5	(Pitman, 1999)
	DAF	0,5 - 10	(Pitman, 1999) (Pitman <i>et al</i> , 1991)
	Mesas de espessamento	10-20	(Pitman <i>et al</i> , 1991)
	Centrifuga	5 - 20	(Henze & Comeau, 2008)

⁽¹⁾Escrórências provenientes do espessador, digestor anaeróbio e desidratação.

2.3.2. Azoto

O azoto é um elemento não metálico que está presente na natureza sob forma gasosa. Nas águas residuais encontra-se em várias formas: amoníaco (NH₃), ião amónia (NH₄⁺), nitritos (NO₂⁻), nitratos (NO₃⁻) e azoto orgânico (Hertzier *et al*, 2010).

Em Metcalf & Eddy, (2014) é referido que o azoto total presente nas águas residuais varia entre 20 e 70 mg.L⁻¹, onde 60 a 70% é azoto amoniacal e 30 a 40% azoto orgânico.

Tal como acontece com o fósforo as concentrações de azoto nas escorrências variam significativamente com os tipos de digestão de lama e com os mecanismos de desidratação da mesma.

A qualidade das escorrências provenientes da centrifugação das lamas é influenciada pela tecnologia que se adota a montante da mesma. Na Tabela 2.2 verifica-se para diferentes tipos de tratamento de lamas as variações de concentração de azoto total.

Tabela 2.2 - Comparação da concentração média de azoto total (mg.L^{-1}) nas escurrências dos diferentes tipos de tratamento de lama.

Parâmetro	Origem das escurrências	Gama	Referência
Azoto Amoniacal (mg.L^{-1})	Mistura de lamas primárias e lamas ativadas sem estabilização	50 - 100	(Jenicek <i>et al</i> , 2007)
	Digestor anaeróbio	900 - 3000	(Bowden <i>et al</i> , 2015; Jenicek <i>et al</i> , 2007)
	Digestor aeróbio	50 - 200	(Bowden <i>et al</i> , 2015; Jenicek <i>et al</i> , 2007)
	Digestor anaeróbios mesófilos	400 - 1300	(Bowden <i>et al</i> , 2015)
	Espressador gravítico	500 – 800	(DeMooij & Thomas, 2010)
	Mesas de espessamento	900 - 1400	(DeMooij & Thomas, 2010)
	Digestor anaeróbio seguido centrífuga	500 -1 500	(Lema & Suarez, 2017)
Azoto total (mg.L^{-1})	Centrífuga	780	(Thorndahl, 1993)
	Filtros prensa	280	
	Mesas de espessamento	870	
	Digestores	510	

Após separação de fases, a fase líquida do efluente do digestor é retornada à cabeça da estação de tratamento, aumentando a carga de azoto a ser removida (Haandel & Lubbe, 2012). As elevadas cargas de azoto nas escurrências diminuem a eficiência do tratamento biológico e consomem mais energia e recursos para o remover.

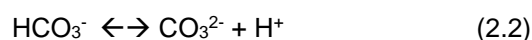
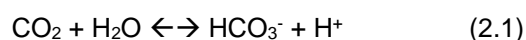
Gokyay & Alshami (2017) determinaram que cargas adicionais de amónia foram de 22% em relação ao afluente bruto. Segundo Bachmann *et al*, (2016) estima-se que cerca de 7 a 20% do azoto está presente na fração sólida da lama digerida, enquanto que os restantes 80% encontram-se na fração líquida, ou seja, nas escurrências.

Em Phillips *et al*, (2014) descrevem que as concentrações de NH_4 nas escurrências provenientes da desidratação podem variar entre 900 a 1500 mg.L^{-1} ou mais, o que pode aumentar a concentração do mesmo no afluente de 3 a 5 mg.L^{-1} diariamente. Tratar essas escurrências separadamente diminui a carga de azoto entre 5 a 25%, melhorando significativamente a qualidade do efluente (Berends *et al* 2005).

2.3.3. Alcalinidade, pH e Temperatura

Os valores de pH nas escurências são ligeiramente alcalinos e têm uma ampla variabilidade, dependendo se é adicionado algo alcalino ou não para auxiliar o processo de desidratação. De acordo com Thorndahl (1993) o pH das escurências provenientes do digestor anaeróbio seguido de desidratação é de 7,6, os trabalhos de Wett *et al* (1998) demonstram que ao dosear cal nos filtros banda o pH varia no intervalo 11,9 a 12,8.

As escurências dos digestores anaeróbios apresentam uma elevada concentração de alcalinidade, principalmente na forma de bicarbonato devido à relação entre o dióxido de carbono/bicarbonato existente no reator. O CO₂ resultante do metabolismo dos microrganismos dissolve-se no meio e os bicarbonatos formam-se de acordo com as seguintes reações (Figueiredo, 2016):



De acordo com Phillips *et al* (2014) a alcalinidade presente nas escurências do digestor anaeróbio é de cerca de 3 500 mg.L⁻¹ CaCO₃.

Em relação à temperatura, esta varia consoante a origem das escurências. Por exemplo, a desidratação das lamas digeridas anaerobiamente origina escurências com uma temperatura próxima da do digestor, entre 25 e 35 °C, dependendo das perdas de calor e do equipamento de desidratação.

Nos casos em que é efetuado o tratamento das escurências por processos físico-químicos e biológicos, o pH, a alcalinidade e a temperatura são um dos parâmetros mais importantes a ter em consideração. Por exemplo Phillips *et al* (2014) relata que a temperaturas inferiores a 30°C, a nitrificação ocorre a uma taxa mais lenta, enquanto que a temperaturas acima de 35°C a nitrificação é inibida.

2.3.4. Sólidos suspensos totais

Os sólidos suspensos totais contidos no sobrenadante do digestor anaeróbio apresentam uma carga significativa quando devolvidos à linha de tratamento da ETAR. De acordo com Singer & Lawler (1982), os SST do sobrenadante variam no intervalo 12 a 70,8 % dos sólidos afluentes brutos. Em relação às escurências dos equipamentos mecânicos de desidratação, as concentrações de SST são mais baixas em comparação com os sobrenadantes dos digestores. O mesmo autor refere que 10% da carga afluente dos SST presente nas escurências da desidratação retornam à fase líquida da ETAR.

Tabela 2.3 - Comparação da concentração média de SST (mg.L⁻¹) nas escurências dos diferentes tipos de tratamento de lama.

Parâmetro	Origem das escurências	Gama	Referência
SST (mg.L⁻¹)	Digestor anaeróbio	2000-15 000	(Qasim & Zhu, 2018b)
	Digestor aeróbio	50 – 10 000	(Qasim & Zhu, 2018b)
	Centrifuga	100 - 1000	(Emiroglu, 2008; Henze & Comeau, 2008)

2.3.5. Carência Química de Oxigénio

Aproximadamente 60% da matéria orgânica é degradada durante o processo de digestão anaeróbia. A CQO presente nas escurências depende do teor de sólidos presentes no digestor, da qualidade inicial da lama, das condições de operação, por exemplo, o tempo de retenção e dos pré-tratamentos existentes. Nas escurências, a CQO presente é sobretudo solúvel e dificilmente biodegradável. No entanto, o processo de centrifugação é responsável pela destruição das células bacterianas, levando assim, a um aumento de CQO nas escurências.

Yang *et al* (2011) descreve que a CQO presente nas escurências é cerca de 3 a 5% da carga afluente à ETAR.

Tabela 2.4 - Comparação da concentração média de CQO (mg.L⁻¹) nas escurências dos diferentes tipos de tratamento de lama.

Parâmetro	Origem das escurências	Gama	Referência
CQO (mg.L⁻¹)	Digestor aeróbio	200 - 8000	(Qasim & Zhu, 2018b)
	Digestor anaeróbio	1500-30 000	(Qasim & Zhu, 2018b)
	Digestor anaeróbio seguido filtro prensa	700 - 1000	(Wett et al, 1998)
	Digestor anaeróbio seguido centrifuga	700 -1400	(Laurich & Günner, 2003; Thorndahl, 1993)

2.4.Importância do tratamento da rede de escurências

Em Portugal os limites de descarga de água no meio recetor são fixados de acordo com o Decreto-Lei nº152/97, onde são também estabelecidas diferenças consoante o local de

descarga do efluente já tratado, em zonas sensíveis (águas doces superficiais ou estuários) ou em zonas menos sensíveis (águas costeiras).

Esta necessidade de controlar a descargas de poluentes tem motivado em grande parte o desenvolvimento e evolução do tratamento de águas residuais. Algumas ETAR podem apresentar alguns problemas e não alcançarem os limites impostos, sendo necessário aumentar a capacidade de tratamento das estações.

Nos últimos anos o crescente interesse pela diminuição de nutrientes afluentes à ETAR tem vindo a ser cada vez mais desenvolvido e tornou-se uma ferramenta essencial à escala real, como será descrito no subcapítulo 2.5.

O tratamento das escorrências pode ser uma alternativa para aumentar a eficiência de remoção dos principais processos existentes nas ETAR.

O tratamento das escorrências antes da mistura com o afluente da ETAR devido à sua elevada temperatura e o facto de serem pequenos fluxos de água com elevadas concentrações é mais económico e eficaz em relação ao tratamento de grandes fluxos e com reduzidas concentrações (Bilyk *et al*, 2011).

O fluxo de escorrências, representa cerca de 2% do volume do fluxo de água residual afluente e pode contribuir com até 25 a 30% da carga de N (azoto) do afluente para o processo de lamas ativadas (Emiroglu, 2008; Environmental Protection Agency, 1997).

O tratamento das escorrências pode, teoricamente, remover cerca de 85% de azoto amoniacal e 90% de fósforo, reduzindo a carga de nutrientes que é devolvida à cabeça da estação (Bilyk *et al*, 2011).

Existem muitos benefícios para o tratamento do fluxo de escorrências (Bilyk *et al*, 2011) de forma autónoma, ou antes de retornar à linha de fase líquida.

- Diminuição das cargas de azoto, fósforo e CQO no afluente;
- O aumento do fator de segurança na nitrificação e remoção biológica de azoto e fósforo;
- Diminuição da energia e custos associados à oxigenação necessária para a nitrificação;
- Diminuição da quantidade de reagentes a adicionar para remoção físico-química do fósforo;
- Aumento da capacidade de tratamento convencional sem construção adicional, adiando assim a necessidade de atualizações;
- Diminuição do volume necessário para os reatores de remoção de nutrientes;
- Aumento da qualidade do efluente final;

O consumo energético numa ETAR representa uma parcela substancial dos custos operacionais totais. A maior parte dos equipamentos existentes na estação de tratamento operam 24h/dia, onde os picos de maior consumo representam as horas de maior afluência de água residual. Segundo Silva (2016) um dos processos mais consumidores de energia são os processos aeróbios, no tratamento secundário, representando mais de metade dos consumos globais da estação de tratamento. De acordo com Gokyay & Alshami (2017) num estudo realizado na ETAR de Istambul, na Turquia, os resultados indicam que as escorrências contribuem com 18% de ar a mais necessário para as cargas de entrada na ETAR. Agertved et al (2011) citado pelo mesmo autor, indicaram que o tratamento de escorrências separadamente reduzirá a necessidade de oxigénio em 13% na ETAR.

2.5. Processos de tratamento e tecnologias

Como descrito anteriormente, as escorrências são encaminhadas diretamente para a entrada da estação de tratamento. A fim de reduzir as elevadas concentrações que estas provocam no funcionamento da instalação, nos últimos anos têm sido propostos vários métodos para o tratamento deste fluxo. Incluem métodos físico-químicos, como stripping de azoto, precipitação de estruvite e hidroxapatita e métodos biológicos como nitrificação e desnitrificação. Os métodos biológicos são mais utilizados em relação aos métodos físico-químicos, uma vez que estes últimos implicam custos mais elevados devido à necessidade de energia e ao consumo de agentes químicos.

Embora existam mais processos de tratamento, alguns dos possíveis tratamentos descritos na literatura estão representados na Figura 2.2.

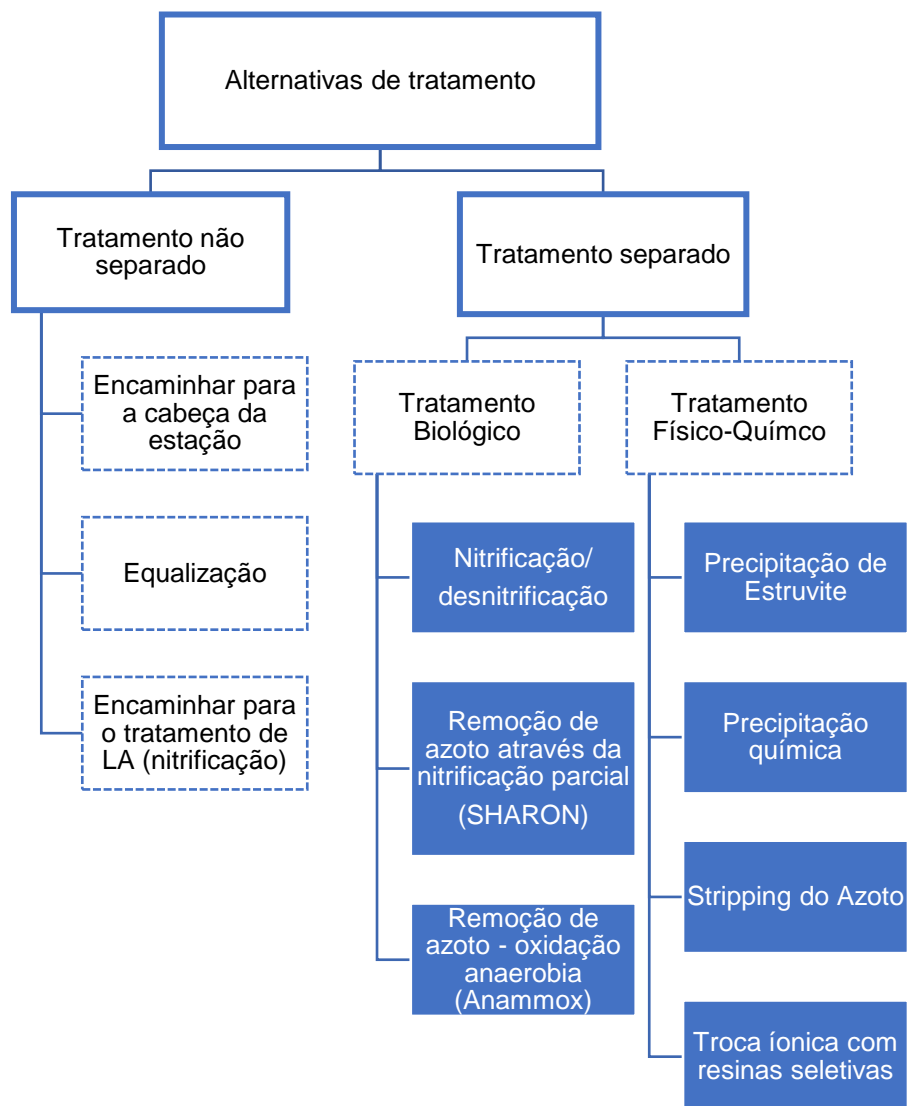


Figura 2.2 - Alternativas para o tratamento de efluentes.

Em muitos casos o fluxo de efluentes é retornado à cabeça da estação e combinado com o afluente da ETAR. Noutras situações, as efluentes podem ser encaminhadas diretamente para o tratamento primário ou secundário. Nestes casos, deve-se ter em conta: o incremento do caudal e da carga mássica, os processos de tratamento e capacidade disponível, e os problemas de odor (Qasim & Zhu, 2018b).

Uma outra alternativa é a equalização do fluxo de efluentes, seja esta efetuada por uma bacia de equalização ou por desidratação contínua. Controlar a entrada das efluentes no tratamento principal é o suficiente para reduzir os picos de cargas. O desafio da equalização é garantir um equilíbrio adequado entre as cargas diurnas por forma a não prejudicar o tratamento convencional.

Embora estas opções não quebrem o ciclo dos poluentes, estas permitem que os operadores tenham um controlo das cargas adicionais provenientes das escorrências.

Neste subcapítulo são expostos alguns dos métodos mais utilizados para o tratamento da rede de escorrências.

2.5.1. Tratamento biológico

- **Remoção do azoto via biológica**

O azoto na água pode apresentar-se na forma de azoto orgânico (particulado e ou solúvel), azoto amoniacal (N-NH_4^+), azoto nitroso (N-NO_2^-), azoto nítrico (N-NO_3^-) e azoto gasoso ($\text{N-N}_2\text{O}$ e N_2).

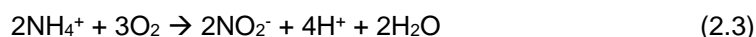
Devido à elevada concentração de azoto presente nas escorrências, a sua remoção pode ser vantajosa, principalmente para ETAR onde a remoção de azoto é efetuada biologicamente, por lamas ativadas (Haandel & Lubbe, 2012).

- **Nitrificação e desnitrificação**

O método tradicional para a remoção biológica de azoto é a nitrificação e desnitrificação. Em condições aeróbias, o azoto amoniacal é oxidado a nitrato. A energia necessária para o crescimento bacteriano é obtida através da oxidação dos compostos de azoto, que utilizam o carbono orgânico (CO_2) para a síntese de novas células (Mano, 2014).

A conversão do azoto amoniacal a nitrato inclui as seguintes equações :

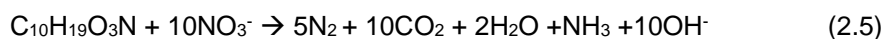
- Oxidação do azoto amoniacal a nitrito:



- Oxidação do nitrito a nitrato:



Após a nitrificação, em condições anóxicas, o nitrato é reduzido a azoto molecular em que o carbono atua como dador de eletrões (Equação 2.5)



A partir destas reações pode-se observar que o processo de nitrificação pode resultar numa redução considerável de oxigénio. Pois de acordo com Mano (2014) o consumo de oxigénio necessário para ocorrer o processo de nitrificação é estimado em 4,6 g de oxigénio por cada g N-NH_4^+ oxidado a N-NO_3^- . O mesmo autor refere que a nitrificação consome 7,1 g de alcalinidade, expressa em CaCO_3 , por cada g de N-NH_4^+ oxidado a N-NO_3^- , pelo que se o efluente não apresentar alcalinidade suficiente este processo pode ficar comprometido.

Uma vez que as escurências das lamas não apresentam alcalinidade e uma relação CQO/N insuficiente para remover o nitrato ou nitrito, a remoção biológica de azoto através da nitrificação/desnitrificação não é viável. Para ser possível a remoção por essa via será necessário a adição de um fonte de carbono externa para ocorrer a desnitrificação, como por exemplo metanol (Bowden *et al*, 2015; Haandel & Lubbe, 2012).

- **Nitrificação via nitrito**

Outra alternativa para a remoção de azoto é através do processo SHARON (Single reactor High Activity ammonia Removal Over Nitrite), que foi desenvolvida na década de 1990 na Universidade Técnica de Delft, na Holanda. Este processo consiste na primeira fase do processo de nitrificação (nitrificação parcial), em que o amoníaco é oxidado a nitrito (Equação 2.3). É um processo que atua num reator com tempos de retenção baixos e temperaturas elevadas, entre 30°C a 38°C, de maneira a que as bactérias oxidantes do amónio apresentem uma taxa de crescimento mais elevada em relação à população oxidante do nitrito. Devido aos tempos de retenção e a ausência de recirculação de biomassa, as bactérias oxidantes de nitrito não são capazes de converter o nitrito a nitrato. Requer menores quantidades de oxigénio em relação à nitrificação via nitrato e em termos de desnitrificação do nitrito, este consome menos carbono, pois apenas o nitrito é convertido a azoto sem passar pela forma de nitrato (Schmidt *et al*, 2003).

De acordo com Schmidt *et al* (2003) o processo de SHARON é adequado a águas com um teor elevado de amónia, razões C/N baixas e temperaturas altas, tais como o sobrenadante da digestão de lamas

- **Processo Anammox**

Além dos processos convencionais de nitrificação autotrófica e desnitrificação heterotrófica existe ainda o processo ANAMMOX (Anaerobic AMMonium Oxidation). O processo consiste na oxidação do NH_4^+ em condições anaeróbias por bactérias autotróficas de crescimento lento que utilizam o nitrito como aceitador de eletrões para produzir azoto gasoso (N_2), conforme a seguinte equação (Bowden *et al*, 2015):



Este processo é um processo biológico autotrófico anaeróbio, logo é incapaz de converter o NH_4^+ a nitrito. As bactérias responsáveis pelo processo Anammox são planctomicetes, do tipo *Candidatus Brocadia Anammoxidans* e *Candidatus Kuenenia Stutgartiensis* e ao contrário dos organismos desnitrificantes não requerem uma fonte de carbono (Jetten *et al*, 2002).

Requer um passo anterior de nitrificação parcial, onde metade do NH_4^+ é convertido a nitrito. Esse nitrito pode ser concebido pelo processo de SHARON a montante do tanque de

Anammox. Deste processo aproximadamente 89% do azoto inorgânico é convertido a N_2 e cerca de 11% como $N-NO_3$, bem como uma pequena quantidade de azoto amoniacal é removida como nutriente para o crescimento de biomassa (Bowden *et al*, 2015). Segundo Schmidt *et al*, (2003) o primeiro reator do processo anteriormente descrito foi implementado na ETAR de Roterdão, em 2003, onde a montante do mesmo já existia um reator SHARON para tratar as escurências do tratamento de lama.

- **Bioaumento/BioAugmentation**

Quando o tratamento das escurências com elevadas concentrações de azoto é efetuado através do processo de nitrificação, a lama excedente nitrificada é utilizada para aumentar o processo do tratamento convencional (Figura 2.3). A bioaugmentação ou intensificação é a adição ou o “aumento” de microrganismos específicos num processo de tratamento, com o fim de desempenhar uma função que de outra forma não seria possível. Uma vez que as escurências provenientes da centrífuga apresentam elevada temperatura, esta permite um aumento da taxa de nitrificação.

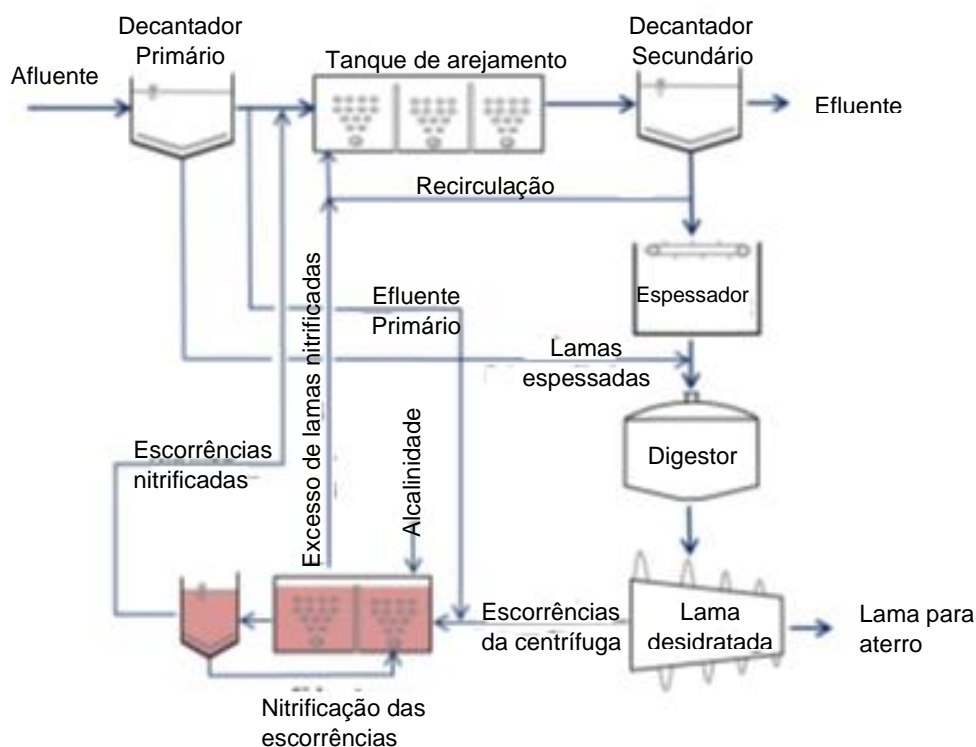


Figura 2.3 - Esquema de um processo de bioaugmentação (Adaptado de Giampiero, 2016).

2.5.2. Tratamentos físicos e químicos

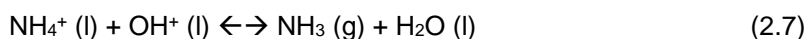
- **Stripping de Azoto**

O azoto presente nas escurências está principalmente sob a forma de azoto amoniacal. Este pode ser encontrado na forma não ionizada (NH_3) e na forma ionizada (NH_4^+).

Os processos utilizados para recuperar compostos à base de azoto presente nas águas residuais requerem a transferência do azoto amoniacal ionizado dissolvido como NH_4^+ para o azoto amoniacal gasoso NH_3 . Esta transferência pode ser conseguida através de processos de stripping de ar, de vapor ou de membrana (Lema & Suarez, 2017). Estes processos envolvem a aplicação de métodos físicos e químicos. A parte química permite obter o pH ótimo antes do processo físico de remoção do azoto gasoso.

- **Stripping a ar**

O stripping do ar é um processo que consiste na remoção de um gás dissolvido presente num líquido. A remoção baseia-se no processo de transferências de massa que ocorre numa coluna onde o líquido e o ar são introduzidos. A diferença de pressão parcial do azoto amoniacal entre o líquido e o gás é a força motriz para que ocorra a transferência de massa necessária (Lema & Suarez, 2017). Para existir a remoção de azoto amoniacal pelo processo de stripping o azoto amoniacal deve estar sob a forma de gás, e este depende do pH da solução (Equação 2.7).



O equilíbrio entre NH_4^+ e NH_3 é função da temperatura e do pH, logo, ao elevar ambos os parâmetros, a equação desloca-se para o lado direito e o azoto amoniacal ionizado converte-se a azoto amoniacal gasoso, podendo este ser removido. Por vezes, quando é necessário aumentar o pH, adiciona-se cal ou hidróxido de sódio ao líquido, até se atingir um pH no intervalo de 10,8 a 11,5 (Lema & Suarez, 2017).

Como se pode verificar na Figura 2.4 a um pH de 10 e a uma temperatura de 70°C, o equilíbrio de dissociação estará completamente do lado do NH_3 , ou seja, não há azoto amoniacal na fase aquosa. Se este estado for obtido à temperatura das escurências do digestor anaeróbio (30 a 35°C), será necessário um pH igual a 11.

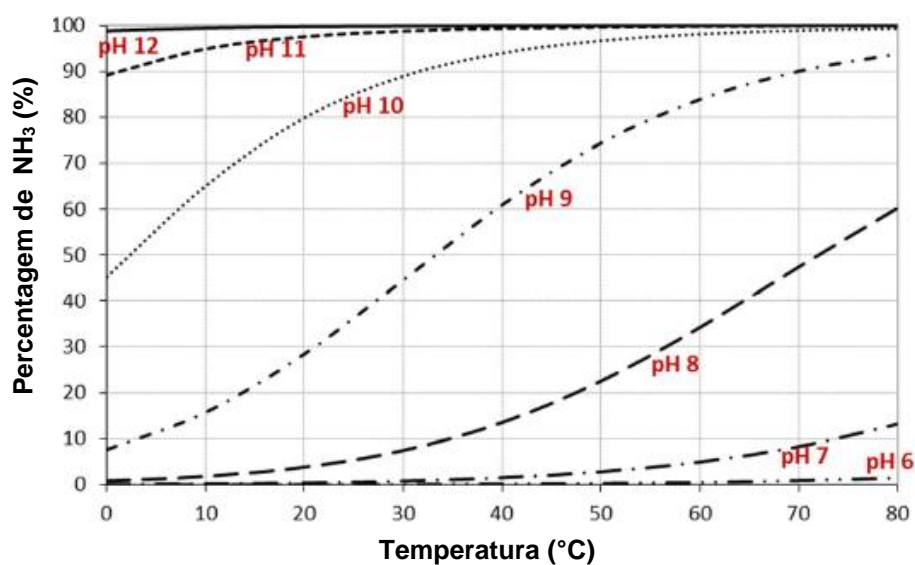


Figura 2.4 - Fração de NH_3 em solução a várias temperaturas e pH (Adaptado de Giampiero, 2016).

O processo de stripping ocorre numa torre/coluna cilíndrica com um meio de enchimento que permite elevar a superfície de contacto, onde a água residual e o gás fluem em contracorrente (Emiroglu, 2008; Janus & Roest, 1997). O líquido é introduzido no topo da torre, enquanto que o ar é introduzido a partir do fundo do mesmo e libertado no topo (Figura 2.5).

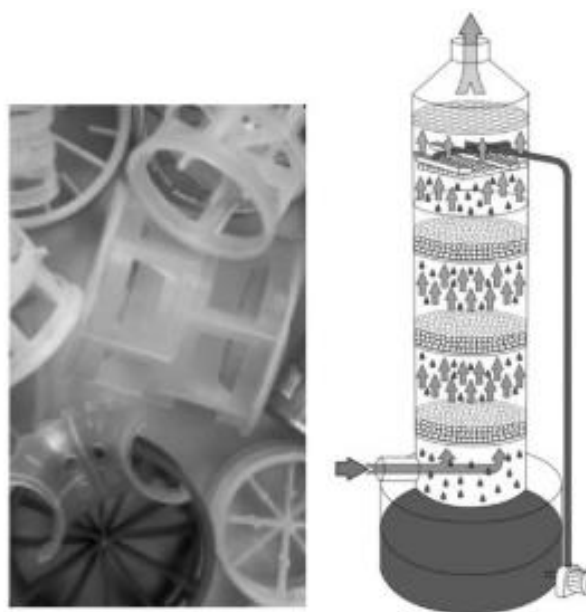


Figura 2.5 – Meio de enchimento (esquerda) e representação esquemática de uma torre de stripping (Adaptado de Lema & Suarez, 2017).

É um processo simples e bastante utilizado na indústria. Apresenta como desvantagens a possibilidade de ocorrer precipitação de carbonato de cálcio ou de sulfato de cálcio. De modo a evitar tais precipitações é necessária uma manutenção periódica com a introdução de produtos químicos anti-incrustantes, limpeza do equipamento e substituição ou lavagem do meio de enchimento (Lema & Suarez, 2017).

Por razões ecológicas, o NH_3 não deve ser libertado diretamente para a atmosfera. Desta maneira, a jusante do processo de stripping, o NH_3 removido para a fase gasosa deve ser convertido num produto reciclável ou descartável. (Jardin *et al*, 2006). O NH_3 após o processo de stripping pode ser recuperado e absorvido por fortes soluções ácidas. Na Tabela 2.5 são apresentados alguns ácidos que podem ser combinados com uma solução amoniacal e formar um fertilizante mineral para o uso agrícola.

Tabela 2.5 – Ácido utilizados após o stripping e os produtos de reação associados (Adaptado de Giampiero, 2016).

Ácido utilizado	Produto produzido associado com o ácido
Ácido Sulfúrico	Sulfato de Amónio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Ácido Fosfórico	Fosfato de Monoamónio $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
Ácido Clorídrico	Cloreto de Amónio (NH_4Cl)
Ácido Acético	Acetato de Amónio $(\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$
Ácido Nítrico	Nitrato de Amónio (NH_4NO_3)

○ **Stripping a vácuo**

A principal diferença entre o stripping a ar e o stripping a vácuo, neste último o processo requer temperaturas superiores a 95°C e não necessita de produtos químicos para a correção do pH. Neste processo o azoto amoniacal é removido para o vapor de água. Este, rico em NH_3 é removido da torre de stripping por um condensador e é recuperado como solução aquosa concentrada em azoto amoniacal (Figura 2.6).

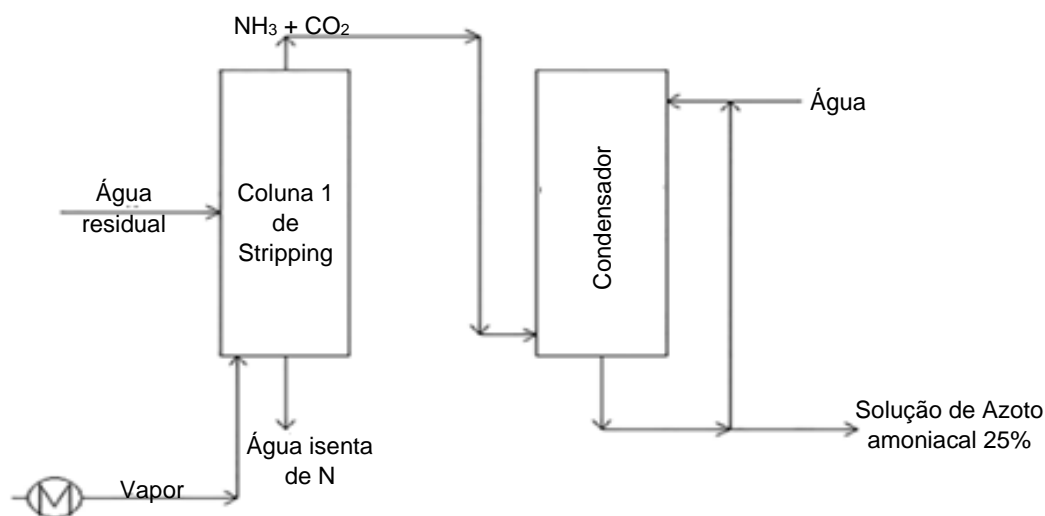


Figura 2.6 - Esquema esquemático do processo de Stripping a vácuo (Adaptado de Lema & Suarez, 2017).

Como subproduto deste processo forma-se uma solução aquosa amoniacal a 25%. A solução de azoto amoniacal, ou água amoniacal pode ser aplicada em processos industriais e agrícolas. Na produção de alimentos, a água amoniacal é utilizada como regulador de acidez e é classificado pela Food and Drug Administration como um produto seguro. Este é também utilizado nos produtos de limpeza comerciais e limpeza doméstica (Lema & Suarez, 2017).

2.5.3. Precipitação química

A precipitação química é uma das tecnologias que é amplamente utilizada nas águas residuais para a remoção de metais, materiais orgânicos, sólidos suspensos, gorduras e óleos. De uma maneira geral, a precipitação é um método para que os contaminantes que se encontram em suspensão ou dissolvidos se estabeleçam na solução como um precipitado sólido e que possa ser separado da parte líquida da mesma (U.S. EPA, 2010). Para que ocorra a precipitação é necessário a adição de um coagulante, um agente que destabiliza as partículas em suspensão e aumenta a taxa de formação de flocos.

A quantidade dos agentes químicos a adicionar à água depende do pH, da temperatura, da alcalinidade das águas residuais, da quantidade de fosfato presente na mesma, do local de injeção e dos métodos de mistura.

○ Adição de sais metálicos

Os sais metálicos quando adicionados a um meio aquoso dissociam-se em iões metálicos e através de reações de hidrólise, formam hidróxidos metálicos positivamente carregados (Sillanpää *et al*, 2018).

A precipitação química para a remoção do fósforo presente na água envolve a adição de sais metálicos, em que estes reagem com o fósforo solúvel para formar um precipitado insolúvel que será removido do clarificado. Os produtos mais utilizados para a remoção química do fósforo são o alumínio (Al^{3+}), ião ferroso (Fe^{2+}), o ião férrico (Fe^{3+}) e cálcio (Ca^{2+}).

Os precipitados de fosfatos que se formam com a adição de sais metálicos apresentam-se na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Precipitação de fosfatos (Adaptado de Mohammed & Shanshool, 2009).

Metal	Precipitado	Gama de pH	Observações
Ca^{2+}	Vários tipos de fosfatos de cálcio (exmp: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, CaHPO_4 , CaCO_3)	≥ 10 $\leq 9,5$	Baixas concentrações de fósforo residual ($1\text{-}2 \text{ mg.L}^{-1}$)
Fe^{2+}	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$	6 – 8,5	Possibilidade de oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+}
Fe^{3+}	$\text{Fe}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_z$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$	6 – 8,5	
Al^{3+}	$\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_z$, $\text{Al}(\text{OH})_3$	6 – 8,5	

Na Figura 2.7, estão representadas as curvas de solubilidade dos fosfatos. A pH 6 ocorre uma maior solubilidade dos fosfatos de alumínio e ferro enquanto que a pH superiores a 9 existe uma maior solubilidade dos fosfatos de cálcio.

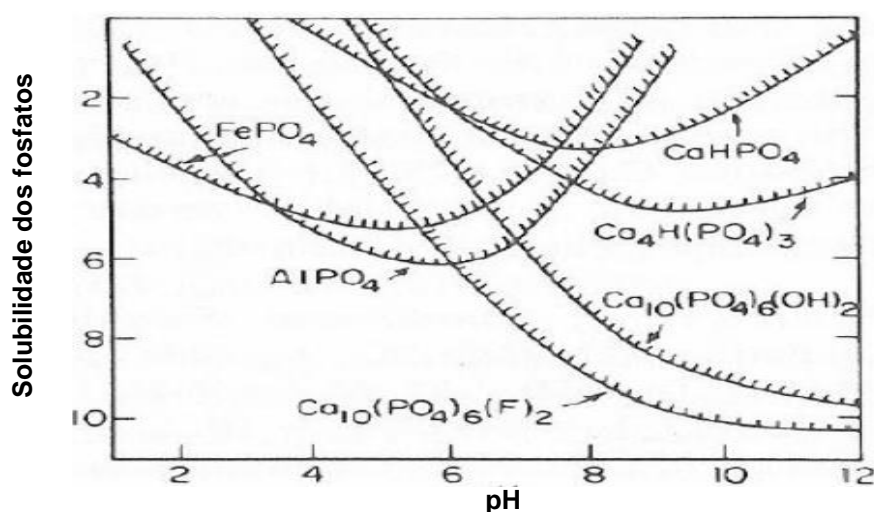


Figura 2.7 - Diagrama de solubilidade dos fosfatos de Al, Ca, Fe em função do pH (Adaptado de Stumm & Morgan, 1996).

- **Precipitação com sais de alumínio**

Por apresentar um baixo custo e facilidade de manuseio, o alumínio é um dos compostos mais utilizados para remover os fosfatos presentes na água, onde os íons de alumínio combinam com os íons de fosfatos de acordo com a seguinte equação (Mohammed & Shanshool, 2009):

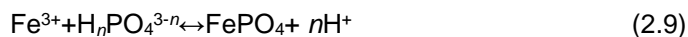


A quantidade de alumínio a adicionar no efluente é função da remoção de fósforo necessária. A solubilidade do fosfato de alumínio depende do pH, e desta maneira, com o aumento da dosagem de alumínio a menor solubilidade é alcançada a pH 6 (Qasim & Zhu, 2018a).

Segundo Mohammed & Shanshool (2009) a remoção do fósforo através da dosagem de alumínio é altamente dependente do pH, num intervalo de 5,7 a 6. Nesta faixa de pH, com a dosagem de 80 mg.L⁻¹ a eficiência de remoção do fósforo total atingiu valores de 83%.

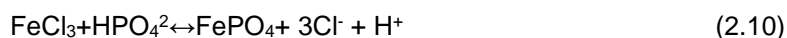
- **Precipitação com sais de ferro**

Os íons de ferro Fe³⁺ combinam-se com os fosfatos para formar fosfato férrico insolúvel de acordo com a seguinte equação:



Uma vez que estes reagem lentamente com a alcalinidade natural presente no efluente, normalmente, para que ocorra melhores eficiência de remoção de fosfatos adicionam-se coagulantes, como a cal para elevar o pH e aumentar a coagulação (Qasim & Zhu, 2018a).

O composto de ferro (Fe) mais utilizado para a remoção de fósforo das águas residuais é o cloreto férrico, FeCl₃, este precipita o ortofosfato através da seguinte reação:



De acordo com a EPA U.S (1987) para que ocorra pelo menos 95% da remoção de fosfatos nas águas residuais a razão molar entre Fe:P é de 3. A Figura 2.8 demonstra um exemplo de correlação entre a % de remoção de fósforo e a dose de ferro adicionada.

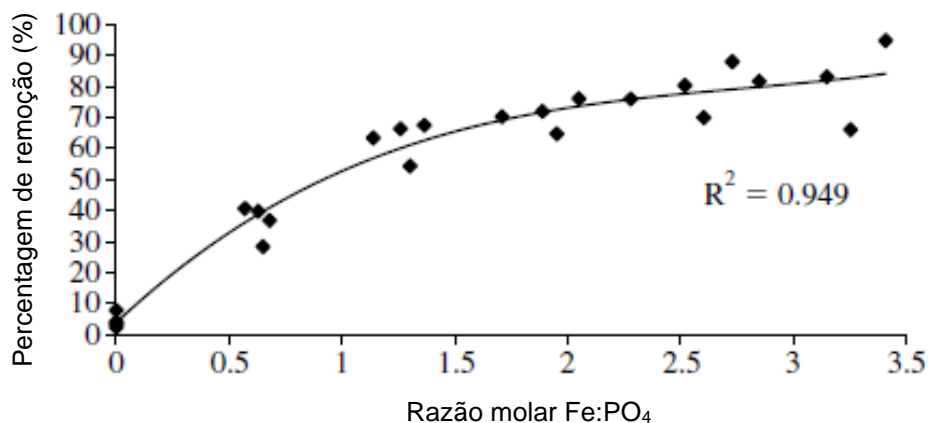


Figura 2.8 – Percentagem de remoção de ortofosfatos pelo aumento da razão molar Fe:PO₄ (Adaptado de Jones-Valsami, 2004).

○ Precipitação de Estruvite (Mg²⁺)

A menos que a idade de lamas provenientes do tratamento biológico seja muito elevada, esta deve ser estabilizada por digestão anaeróbia. Durante o processo de digestão anaeróbia, o polifosfato presente na lama é degradado em ortofostato, assim como grande parte do fósforo orgânico. Os organismos acumuladores de fosfatos geralmente contêm uma quantidade significativa de Mg²⁺, que durante a digestão da lama, é libertado e precipitado com PO₄³⁻ formando Mg²⁺(PO₄)₃. Se o NH₄⁺ estiver presente, como é esperado, o fosfato de amônia e magnésio hexahidratado, MgNH₄PO₄ (estruvite) é formado.

O mineral estruvite é uma substância branca de estrutura cristalina ortorrômbica, que é composta por concentrações equimolares em magnésio (Mg²⁺), amônio (NH₄⁺) e fosfatos (PO₄³⁻), combinadas com de seis moléculas de água (H₂O) (Lema & Suarez, 2017). A reação de formação da estruvite normalmente é descrita pela seguinte equação:



A precipitação de estruvite ocorre naturalmente nos digestores, causando obstrução nas tubagens de lamas digeridas, nas tubagens de escorrências da fase sólidas, nas centrífugas e nas bombas, levando assim a um aumento significativo nos custos de operação. Estes locais são propícios à sua precipitação uma vez que: encontram-se elevadas concentrações de fósforo e amônia solúveis, baixa concentração de sólidos suspensos, pH superiores a 7,5, temperatura e proporções equimolares de Mg²⁺, NH₄⁺ e PO₄³⁻ (Lema & Suarez, 2017; Mamais *et al*, 1994). A constante de solubilidade (K_s) da estruvite é K_s = 2,00 x 10⁻¹³ e o seu produto de solubilidade (pK_s) a 25°C é pK_s = 12,7 (Mamais *et al*, 1994).

No entanto, se precipitada de maneira controlada, a formação de estruvite é benéfica para as ETAR que efetuam o tratamento por via biológica e para a indústria agrícola. Pois para

além da remoção de fosfatos, a estruvite promove também a remoção de azoto amoniacal presente no efluente, logo em relação a outras tecnologias, estes nutrientes podem ser removidos simultaneamente (Wang *et al*, 2012).

É fracamente solúvel em condições neutras e alcalinas e fortemente solúvel em condições ácidas (Yetilmezsoy & Sapci-zengin, 2009). Uma vez que a especiação do composto é dependente do pH, a solubilidade da estruvite também varia com o mesmo, ou seja, valores mais baixos de pH a estruvite permanece na forma líquida, enquanto que a níveis mais elevados de pH esta precipita (Wu & Bishop, 2004).

Na Figura 2.9 verificam-se as condições químicas para a precipitação da estruvite de acordo com a variação do pH da água.

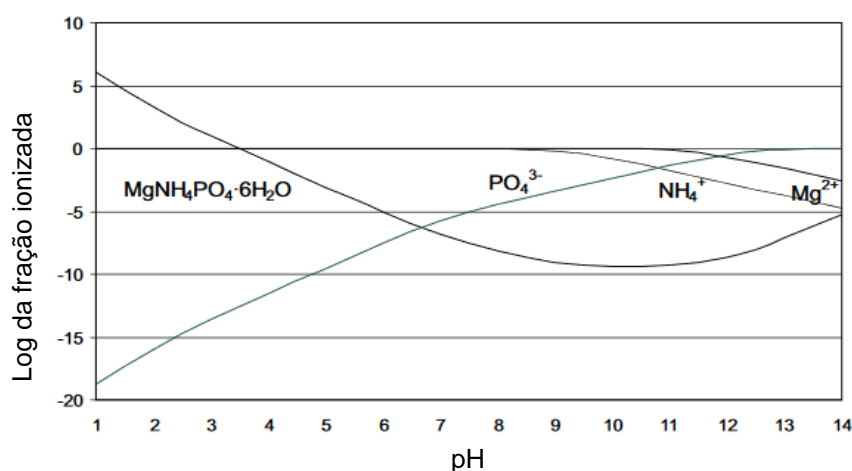


Figura 2.9 - Variação da solubilidade da estruvite em função do pH (Adaptado de Wu & Bishop, 2004).

Dado que a quantidade de PO_4^{3-} e Mg^{2+} presente nas águas residuais é insuficiente para ocorrer a precipitação de estruvite, utilizam-se materiais de baixo custo para adicionar magnésio às águas, como por exemplo: o subproduto de óxido de magnésio (MgO) (Chimenos *et al*, 2003; Quintana *et al*, 2004), hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2) (Xavier *et al*, 2014) e cloreto de magnésio (MgCl_2).

Na estação de tratamento de Bwgongwang, em Xangai (China) Ren *et al*, (2015) efetuaram um estudo sobre precipitação de estruvite recorrendo a sulfato de magnésio nas escorrências do espessamento e da desidratação. Este demonstra que a pH 6 a eficiência de remoção é de 2,3% e com o aumento do mesmo até pH 10 a eficiência passa para 92,3%. No entanto, com o aumento do pH a eficiência decai novamente, ou seja, a $\text{pH} < 8$ o aumento de H^+ inibe a cristalização da estruvite, enquanto que a $\text{pH} > 10$ ocorre a formação de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ em vez de estruvite (Huang *et al*, 2011).

Um estudo efetuado por Xavier *et al*, (2014) com o objetivo recuperar o fósforo presente no sobrenadante da digestão anaeróbia como estruvite, demonstrou que a utilização

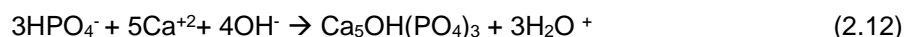
de cloreto de magnésio (MgCl_2) apresenta melhores eficiências de remoção em relação à utilização de hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Com a utilização de MgCl_2 , a pH 9 remoção de fosfato foi de 90,6% e a remoção de azoto amoniacal foi de 29%, enquanto que a utilização de hidróxido de magnésio a eficiência de remoção de fosfato foi de 86,9% para as mesmas condições.

Num estudo realizado por Munch & Barr (2001) num reator em escala piloto e com a utilização de hidróxido de magnésio a 60% alcançou uma eficiência de remoção de fósforo de 94% das escurências do digestor anaeróbio.

Adnan (2002) na Universidade de British Columbia, no Canadá, alcançou através de um processo de cristalização de estruvite à escala piloto, 90% de remoção de ortofosfatos do sobrenadante do digestor anaeróbio, que inicialmente apresentava uma concentração de 47 a 220 mg P.L⁻¹. A eficiência de remoção foi alcançada através da variação do pH e das taxas de supersaturação na entrada do reator. A maior eficiência de remoção ocorreu a pH 7,3, que segundo o autor, é um pH mais baixo em relação à literatura (pH 8,2 a 9). Em relação ao azoto amoniacal, não esperava que a remoção do mesmo fosse elevada, uma vez que o azoto amoniacal, o magnésio e o fosfato não apresentavam a mesma relação molar. Logo durante o estudo a máxima eficiência de remoção de azoto amoniacal foi de 50%.

○ **Adição de Cálcio (Hidroxiapatita)**

Outra maneira para a remoção e recuperação do fósforo é através da sua precipitação com a utilização de cálcio, que normalmente é adicionado na forma de cal, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Quando a cal é adicionada ao efluente, inicialmente reage com a alcalinidade do bicarbonato para formar carbonato de cálcio e à medida que o pH aumenta para valores superiores a 10, o excesso de iões de cálcio reagem com o fosfato para precipitar e formar cristais de carbonato de cálcio ou hidroxiapatita, $(\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3)$, de acordo com a seguinte equação (Hertzier *et al*, 2010):



Metcalf & Eddy, (2014) estimam que a dose de cal necessária para ocorrer precipitação do fósforo seja tipicamente entre 1,4 e 1,6 vezes a alcalinidade total presente na água, expressa como CaCO_3 . Logo, como verificado na Figura 2.10 o seu doseamento está diretamente relacionado com a alcalinidade natural da água residual e não com a quantidade de fósforo que se pretende remover.

Como a dosagem de cal não está estequiometricamente ligada ao teor de fósforo presente na água, a sua dosagem é interessante para concentrações mais elevadas de fósforo, por exemplo em processos de precipitação do mesmo na rede de escurências.

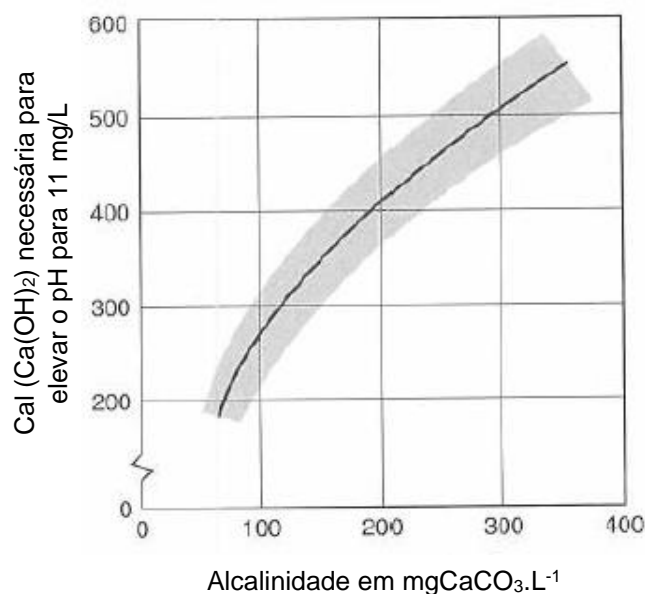


Figura 2.10 - Quantidade de cal necessária para elevar o pH até 11 em função da alcalinidade presente na água (Adaptado de Metcalf & Eddy, 2014)

O doseamento da cal apresenta algumas desvantagens enquanto coagulante, como por exemplo, o aumento da quantidade de lamas geradas em comparação com o doseamento dos sais metálicos e a probabilidade da existência de problemas de operação e de manutenção associados ao seu armazenamento, manuseamento e utilização (Metcalf & Eddy, 2014).

Na Tabela seguinte estão listados os produtos comercialmente disponíveis e usados na precipitação de cal para a remoção química de fósforo.

Tabela 2.7 - Diferentes espécies de cal utilizadas para a precipitação química do fósforo (Haandel & Lubbe, 2012).

	Molaridade (g.mol⁻¹)	Densidade (kg.m⁻³)	Observações
Cal pura (CaO)	56,1	3300	Requer etapas de tratamento para converter em Ca(OH) ₂
Cal hidratada – Ca(OH)₂	74,1	2200	Requer uma mistura com a água
15 – 40 % leite de cal (suspensão) – Ca(OH)₂	74,1	1100-1250	Pode ser diretamente aplicada, mais cara
40 % hidróxido de sódio - NaOH	40	1300	Mais lamas químicas produzidas, mais caro

A tecnologia para a formação de hidroxiapatita é muito semelhante à tecnologia para a cristalização de estruvite, apenas diferem no químico utilizado e dos nutrientes que removem.

O processo de formação de estruvite leva à recuperação de fosfatos e azoto amoniacal, enquanto que a precipitação por hidroxiapatita é seletiva apenas para os fosfatos (Lema & Suarez, 2017).

O processo consiste em adicionar cálcio num reator de cristalização para induzir a deposição de fosfatos de cálcio. Depois da cristalização, a hidroxiapatita é removida do fundo do reator e o regenerante é recuperado com baixa concentração em fosfatos (Lema & Suarez, 2017). Os parâmetros operacionais mais importantes que afetam a cristalização dos fosfatos de cálcio são o pH, o químico adicionado, a supersaturação de cálcio e fósforo e a concentração de bicarbonato (Urdalen, 2014)

Apresentam como vantagens: baixo custo de energia, elevada remoção de fósforo do regenerante (acima de 90%) e o precipitado apresenta boas características para fertilizantes. Em relação às suas desvantagens: é necessário a adição de um ácido para a remoção da alcalinidade e de um produto (cálcio) (Lema & Suarez, 2017).

Emiroglu (2008) comparou a remoção de fósforo através de precipitação de estruvite e de hidroxiapatita. Concluiu que ao utilizar sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) obteve maiores eficiências de remoção em comparação com a utilização de perlite (rocha vulcânica de origem sílica), para a precipitação de estruvite. Nos estudos de precipitação de hidroxiapatita, a dose ótima ocorreu com a adição de 20 g de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{L}^{-1}$. Obteve uma remoção de fosfatos de 92% a um pH ótimo de 9. Por seu lado, a precipitação de estruvite a pH 8 a 9 obteve remoções de fosfatos de 25 a 41%, de 28 a 46% de azoto amoniacal e 76 a 100% de magnésio, com um tempo de mistura de 4 horas e uma dose de perlite de 5, 15 e 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. Caso Estudo

O presente capítulo descreve a caracterização geral da ETA da Asseiceira, origem da amostra dos insolúveis de cal proveniente do saturador de cal, e das ETAR de Castelo Branco e da ETAR de Évora. Nas ETAR efetuaram-se a recolha das amostras provenientes das escorrências e testou-se o potencial dos insolúveis de cal relativamente à alteração do pH e à remoção de CQO, nutrientes e sólidos.

3.1. Caracterização da ETA da Asseiceira

A ETA da Asseiceira (Figura 3.1), localiza-se no concelho de Tomar e é a maior ETA do país. Trata a água captada na albufeira de Castelo de Bode, localizada no Rio Zêzere, e constitui a principal fonte de produção de água potável para a região de Lisboa.

Esta estação de tratamento tem uma capacidade nominal de $625\,000\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ de água que representam 80% do volume de água produzido pela EPAL (Águas de Portugal, n.d.-b, 2017), e está preparada para uma futura ampliação atingir os $750\,000\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ (EPAL, n.d.).



Figura 3.1 - Vista aérea da ETA da Asseiceira (fonte: Águas de Portugal, n.d.).

Apresenta duas linhas de tratamento da fase líquida, uma com capacidade para tratar um volume de $500\,000\text{ m}^3$ e outra para tratar os restantes $125\,000\text{ m}^3$.

As duas linhas do tratamento da fase líquida são constituídas pelos seguintes processos: (EPAL, n.d.; SUEZ Treatment Solutions, n.d.)

- Pré-oxidação com cloro gasoso;

- Remineralização e correção da agressividade através do doseamento de água de cal e da injeção de CO₂;
- Coagulação, recorrendo à utilização do coagulante líquido Al₂(SO₄)₃;
- Flotação. Em situações pontuais de elevada turvação é adicionado um adjuvante de floculação (polieletrólito) à cabeça dos flotadores;
- Ozonização intermédia;
- Filtração com filtros de areia;
- Equilíbrio e ajuste do pH com água de cal;
- Desinfecção, pós-cloragem.

As duas linhas do tratamento da fase sólida são constituídas pelos seguintes processos: (EPAL, n.d.)

- Espessamento gravítico das lamas resultantes dos flotadores e da água de lavagem dos filtros, com a adição de um floculante (polieletrólito);
- Decantação lamelar, *Densadeg* onde se efetua o reaproveitamento dos insolúveis de cal, provenientes do saturador, para posteriormente reproduzir novamente a água de cal;
- Desidratação por centrífugas.

3.2. Caracterização da ETAR de Castelo Branco

A ETAR de Castelo Branco (Figura 3.2), localizada em Castelo Branco foi construída em 2013 e faz parte das Águas do Vale do Tejo – Grupo Água de Portugal. A ETAR localiza-se na cidade de Castelo Branco, próximo do acesso Sul à Auto-Estrada A23. Apresenta uma capacidade para, no horizonte de projeto, efetuar o tratamento de 21 082 m³.d⁻¹ de águas residuais urbanas e industriais, correspondendo a cerca de 95 565 habitantes equivalentes. Esta infraestrutura destina-se ao tratamento de efluentes municipais, no entanto os efluentes industriais têm um peso em caudal e carga poluente de cerca de 20% e 50%, respetivamente (informação disponibilizada pela empresa Águas do Vale do Tejo).

Esta ETAR destaca-se na região das Beiras por ser a primeira com uma central de cogeração com capacidade para 170 MW, capaz de abastecer quase 30% do consumo interno de eletricidade, bem como pelo seu sistema de monitorização *online*, que permite controlar em tempo real quase todas as etapas do processo de tratamento (Grundfos, n.d.).



Figura 3.2 - Vista aérea da ETAR de Castelo Branco (fonte: Afaplan, n.d.).

A descarga final do efluente tratado é efetuada no ribeiro da Torre, considerado um meio sensível. De acordo com a legislação em vigor, Decreto-Lei nº 152/97, de 19 de julho os parâmetros de rejeição do efluente terão de obedecer aos limites de descarga seguintes: $25 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ CBO₅, $125 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ CQO, $35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SST, $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ N_t e $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ P_t.

A ETAR recebe efluentes de dois emissários distintos: Emissário Norte com chegada em pressão e um caudal de $135 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ e Emissário Sul com chegada gravítica e um caudal de $250 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$. O emissário Norte é diretamente encaminhado para montante dos canais de gradagem/tamizagem, e o emissário Sul é descarregado para a elevação inicial através dos parafusos de Arquimedes (informação disponibilizada pela empresa Águas do Vale do Tejo).

A ETAR de Castelo Branco é constituída por uma linha de fase líquida, com pré-tratamento, tratamento primário, secundário e terciário, uma linha de fase sólida para tratamento e estabilização das lamas e uma linha de fase gás para tratamento de odores e recuperação de biogás.

Tratamento fase líquida é constituído por:

- Tratamento preliminar da água residual, onde se inclui gradagem mecânica, elevação do efluente, tamização, tratamento de efluentes provenientes dos limpa-fossas, remoção de areias, óleos e gorduras;
- Tratamento primário é constituído por um decantador lamelar compacto – Sedipac 3D ;
- Tratamento biológico com sistema de lamas ativadas em valas de oxidação, com zonas anóxicas e zonas arejadas em sequência e um decantador secundário a jusante das

valas. Nas valas de oxidação ocorre a remoção de azoto através da nitrificação-desnitrificação e a remoção de fósforo pela adição de FeCl_3 ;

- Tratamento terciário composto pela etapa de filtração e desinfecção;
- Reutilização do efluente tratado.

Tratamento fase sólida é constituído pelo tratamento de lamas que inclui:

- Espessamento gravítico das lamas primárias;
- Espessamento em mesas de espessamento, das lamas biológicas em excesso;
- Tanque de equalização das lamas mistas;
- Adição de FeCl_3 ;
- Estabilização de lamas mistas espessadas no digestor anaeróbio e cogeração;
- Desidratação mecânica em centrífugas com a adição de polieletrólito
- Escorrências e sobrenadantes encaminhados para a obra de entrada da ETAR;
- Silo de armazenamento de lamas desidratadas.

3.3. Caracterização da ETAR de Évora

A ETAR de Évora (Figura 3.3), localiza-se na Zona industrial de Évora, foi remodelada em 2015 e faz parte das Águas do Centro Alentejo – Grupo Água de Portugal.

Esta estação de tratamento foi concebida para um equivalente populacional de 78 601 habitantes equivalentes e para uma capacidade de tratamento na ordem dos 13 720 $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$. Esta ETAR destaca-se na região por ser a única estação de tratamento que apresenta uma central de cogeração de biogás capaz de produzir cerca de 50% do consumo de energia elétrica interno e por apresentar “painéis fotovoltaicos” para produzir energia renovável e posteriormente, para a sua venda à rede (informação disponibilizada pela empresa Águas do Vale do Tejo).



Figura 3.3 - Vista aérea da ETAR de Évora (fonte: Google Maps, 2019).

A descarga final do efluente tratado é efetuada no rio Xarrama, afluente à Albufeira do Vale do Gaio, classificado pelo Decreto-Lei nº 198/2008, de 8 de outubro, como uma zona sensível. De acordo com a legislação em vigor, Decreto-Lei nº 152/97, de 19 de julho os parâmetros de rejeição do efluente terão de obedecer aos limites de descarga seguintes: $25 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1} \text{ CBO}_5$, $125 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1} \text{ CQO}$, $35 \text{ mg.L}^{-1} \text{ SST}$, $15 \text{ mg.L}^{-1} \text{ N}_t$ e $2 \text{ mg.L}^{-1} \text{ P}_t$.

A ETAR de Évora é constituída por uma linha líquida, com pré-tratamento, tratamento primário, secundário e terciário, uma linha sólida para tratamento e estabilização das lamas e uma linha gasosa para tratamento de odores.

Tratamento fase líquida é constituído pelo:

- Tratamento preliminar da água residual onde inclui gradagem manual e mecânica, tamização, tratamento de efluentes provenientes dos limpa-fossas, remoção de areias, óleos e gorduras;
- Tratamento primário constituído por um decantador primário;
- Adição de FeCl_3 para remoção de fósforo;
- Tratamento biológico constituído por um reator de lamas ativadas em tanques anaeróbios, anóxicos e de arejamento e um decantador secundário a jusante do mesmo com recirculação de lamas;
- Tratamento terciário que é composto pela etapa de filtração e desinfecção;
- Reutilização do efluente tratado.

Tratamento fase sólida inclui:

- Espessamento gravítico das lamas primárias;
- Espessamento mecânico das lamas biológicas com a adição de polieletrólito;

- Estabilização de lamas mistas espessadas no digestor anaeróbio a quente e cogeração;
- Desidratação mecânica em centrífugas com a adição de polieletrólito;
- Higienização das lamas desidratadas com cal viva;
- Escorrências e sobrenadantes encaminhados para a obra de entrada da ETAR;
- Silo de armazenamento de lamas desidratadas.

Tratamento fase gasosa inclui:

- Recolha e armazenamento do biogás em gasómetro de dupla membrana;
- Aproveitamento energético do biogás por cogeração

4. Metodologia

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos e procedimentos utilizados para a realização desta dissertação. Os ensaios laboratoriais das escorrências das centrífugas da ETAR de Castelo Branco e da ETAR de Évora foram realizados nos respectivos laboratórios, que são devidamente acreditados.

4.1. Jar-test

Com o objetivo de determinar a dosagem ótima de insolúveis de cal a utilizar nas escorrências das centrífugas para a remoção dos nutrientes fósforo total e azoto total, procedeu-se a diferentes ensaios de *Jar-test*. Este teste simula as operações de coagulação/floculação e posteriormente o processo de sedimentação para diversas condições de funcionamento.

O equipamento utilizado é constituído por pás giratórias, com velocidade regulável. Cada pá do *Jar-test* é submersa num copo graduado de 1L com uma determinada velocidade de agitação.

Durante os ensaios laboratoriais foram utilizados dois modelos de *Jar-test* da marca *Velp Scientifica* : FC6S (Figura 4.1) e FCP4 (Figura 4.2).



Figura 4.1 - Aparelho Jar-test utilizado nos ensaios, FC6S.



Figura 4.2 - Aparelho Jar-test utilizado nos ensaios, FP4

Para os ensaios efetuados no *Jar-test* FC6S, arbitrou-se um período de mistura rápida (120 r.p.m) durante 2 minutos, uma mistura lenta (45 r.p.m) durante 20 minutos e seguidamente, sem agitação durante 20 minutos de maneira a simular um período de sedimentação. No *Jar-test* FP4 devido à sua limitação de velocidades de agitação arbitrou-se um período de mistura rápida (100 r.p.m) durante 2 minutos, uma mistura lenta (40 r.p.m) durante 20 minutos e seguidamente, sem agitação os mesmos 20 minutos de período de sedimentação.

4.2. Parâmetros Analisados

Como foi referido anteriormente, por forma a determinar o potencial de remoção utilizando insolúveis de cal, foram utilizados métodos analíticos para caracterizar as escorrências e os sobrenadantes dos ensaios *Jar-test* de acordo com os seguintes parâmetros físicos e químicos:

- pH – Anexo I;
- CQO – Anexo II e III;
- Azoto total – Anexo IV, V e VI;
- Azoto amoniacal – Anexo VII e VIII;
- Fósforo total – Anexo IX e X;
- Sólidos suspensos totais – Anexo XI.

Sendo que as gamas dos kits *HACH-LANGE* e *Spectroquant* para os parâmetros N_t , NH_4 e P_t são inferiores aos valores que as escorrências apresentam, para efetuar a caracterização das escorrências e sobrenadantes dos ensaios *Jat-test*, foi necessário recorrer às suas diluições.

4.3. Campanhas de amostragem das escurrências da ETAR de Castelo Branco

Com o objetivo de se caracterizarem, em termos de nutrientes (fósforo e azoto total), as escurrências do espessador, das mesas de espessamento (Figura 4.3) e das centrífugas (Figura 4.4), instaladas na ETAR de Castelo Branco, no dia 5 de junho foram efetuadas recolhas das escurrências de cada um destes equipamentos, para determinação de parâmetros físico e químicos tais como pH, CQO, N_t , P_t e SST.



Figura 4.3 - Recolha da amostra das escurrências da mesa de espessamento 1.



Figura 4.4 - Recolha da amostra das escurrências da centrífuga 1.

4.3.1. Escurrências das centrífugas

No dia 31 de julho foram recolhidos 16 litros de amostras compostas das escurrências da centrífuga 1 e centrífuga 2. As amostras foram recolhidas de igual forma, ou seja, quando a trapa da centrífuga fecha, após 15, 30, 45 minutos, 1, 2, 3 e 4 horas após a mesma fechar. Uma vez que a centrífuga trabalha no período noturno, as amostras foram conservadas a uma temperatura de 5°C até à manhã seguinte.



Figura 4.5 - Amostras recolhidas da centrífuga 1, dia 31 de julho.



Figura 4.6 - Amostras recolhidas da centrífuga 2, dia 31 de julho.

As amostras foram misturadas num jerrican de 20 litros para obter uma amostra homogênea e única, a partir da qual se realizaram os ensaios de *Jar-test*, Figura 4.7.



Figura 4.7 - Amostra no jerrican composta pelas escorrências da centrífuga 1.

4.3.2. Etapa 1 e Etapa 2

Após a mistura homogênea das escorrências brutas no jerrican os ensaios *Jar-test* decorreram em duas etapas. Na primeira etapa dos ensaios caracterizaram-se 8 L de amostra homogênea (pH, CQO, N_t , NH_4 , P_t e SST) e seguidamente estas foram distribuídas pelos copos de *Jar-test*, enquanto que na segunda fase, antes de se proceder ao ensaio as

escorrências passaram por um processo de decantação e filtração, como representado na Figura 4.8.



Figura 4.8 - Decantação e filtração das escorrências (etapa 2).

Após o processo de filtração, caracterizaram-se as escorrências relativamente aos parâmetros pH, CQO, N_t , NH_4 , P_t e SST.

4.3.3. Doseamento de insolúveis de cal ETAR Castelo Branco

No tratamento de água destinada ao consumo humano é usual recorrer-se à água de cal saturada ($Ca(OH)_2$) para a remineralização da mesma e o ajuste do pH. Dessa água de cal surge como subproduto uma solução de rápida sedimentação, os insolúveis de cal, que é uma suspensão de hidróxido de cálcio em água onde o principal agente nesta suspensão é o cálcio.

Sendo que as condições e objetivos desta dissertação são semelhantes aos de um estudo efetuado em 2018 pela Faculdade de Ciências e Tecnologias & Águas do Vale do Tejo, optou-se como base a utilização da mesma gama de volumes de insolúveis de cal a dosear em cada copo. Desta maneira, os volumes definidos para os 6 copos dos ensaios são de 0, 20, 40, 60, 80 e 100 mL de insolúveis de cal e as suas respetivas diluições em provetas de 100 mL.

Como referido anteriormente, o cálcio é o principal agente presente nos insolúveis de cal e a sua concentração de dosagem um fator fundamental para ocorrer o processo de coagulação. Foi necessário recorrer à análise da composição química de uma amostra de insolúveis de cal (Anexo XIII) por forma a identificar a concentração de cálcio ($[Ca^{2+}] = 560 \text{ mg.L}^{-1}$) presente na mesma e convertê-la em carbonato de cálcio ($CaCO_3$) utilizando a equação (3.1).

$$\frac{\text{Massa molar do elemento}}{\text{Valência do elemento}} \quad (3.1)$$

O coagulante foi diluído em provetas de 100 mL e seguidamente agitado e adicionado aos copos correspondentes do *Jar-test* (Figura 4.1) sob agitação continua. As provetas retinham uma quantidade de insolúveis de cal nas suas paredes (Figura 4.9), deste modo estas

foram lavadas com a mínima quantidade de água destilada de maneira a maximizar o coagulante sem ocorrer diluições superiores às efetuadas.

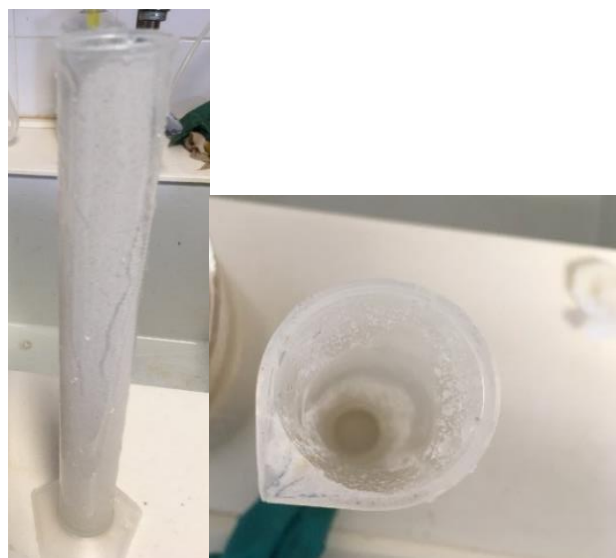


Figura 4.9 - Coagulante retido nas paredes das provetas

Na Tabela 4.1 apresentam-se os volumes das escorrências, dos insolúveis de cal e das suas respectivas diluições adicionadas em cada copo, bem como as conversões das dosagens de insolúveis de cal efetuadas no intervalo definido anteriormente.

Tabela 4.1 - Volumes de insolúveis de cal e respectivas diluições a dosear em cada copo no ensaio Jar-test.

Copo	Escorrências (mL)	Insolúveis de cal (mL)	Água destilada (mL)	[Ca(OH) ₂] (mg Ca(OH) ₂ .L ⁻¹)	[CaCO ₃] (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)
1	1000	0	0	0	0
2	900	20	80	20,7	28,02
3	900	40	60	41,5	56,04
4	900	60	40	62,2	84,1
5	900	80	20	83,0	112,1
6	900	100	0	103,7	140,1

As Figuras Figura 4.10 e Figura 4.11 representam, respetivamente, os sobrenadantes da etapa 1 e etapa 2 após a conclusão dos ensaios *Jar-test*.

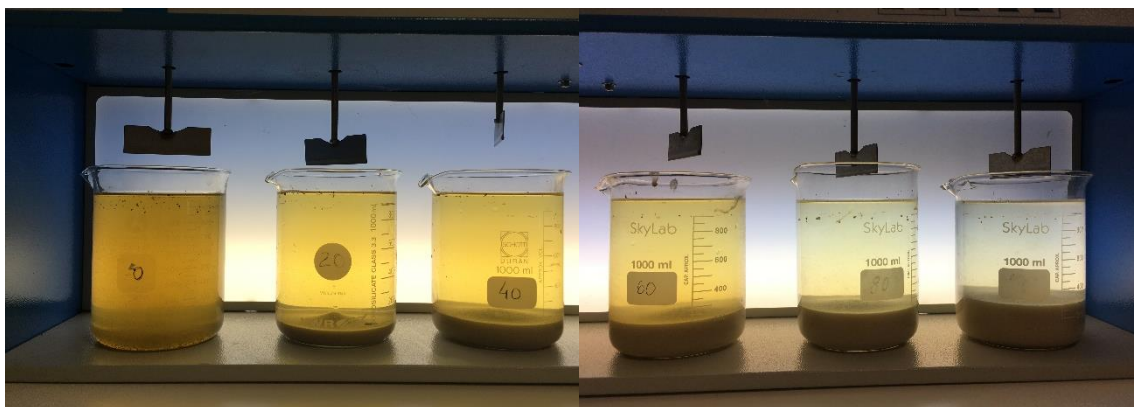


Figura 4.10 - Sobrenadantes após o ensaio Jar-test (etapa 1).

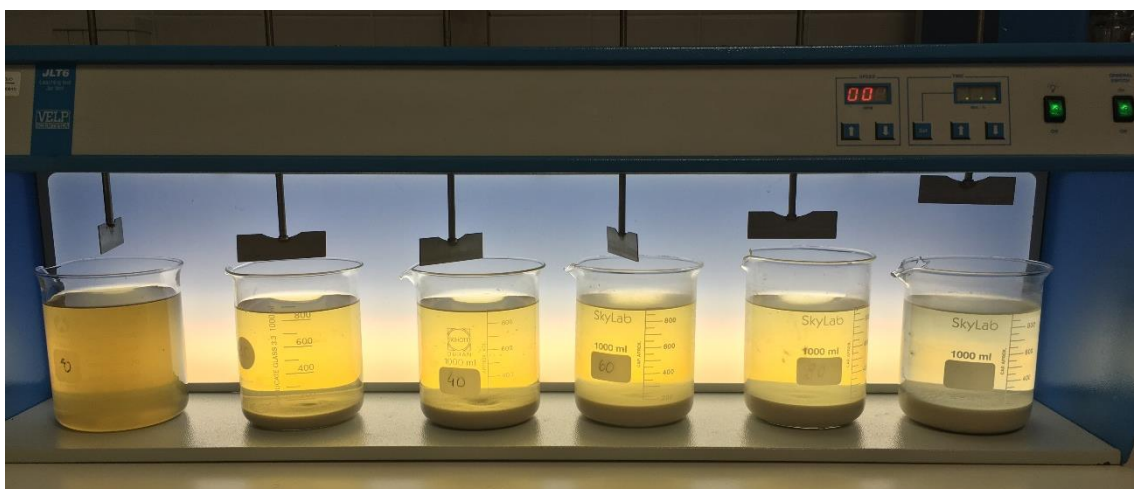


Figura 4.11 - Sobrenadantes após o ensaio Jar-test (etapa 2).

Após a finalização dos ensaios *Jar-test* caracterizaram-se os sobrenadantes relativamente aos seus parâmetros físicos e químicos (pH, CQO, N_t , NH_4 , P_t e SST). Posteriormente, calculou-se a sua eficiência de remoção em cada copo.

4.4. Escorrências da centrífuga da ETAR de Évora

No dia 16 de junho foram recolhidos aproximadamente 20 litros de amostras compostas das escorrências da centrífuga existente na ETAR (Figura 4.12). De modo a obter as mesmas condições de recolha utilizadas na ETAR de Castelo Branco, as amostras foram recolhidas de igual forma, ou seja, quando a trapa da centrífuga fecha, após 15, 30, 45 minutos, 1,2,3 e 4 horas após a mesma fechar. Uma vez que a centrífuga trabalha durante o período da tarde, as amostras foram recolhidas e conservadas a uma temperatura de 5°C até à manhã seguinte, quando se efetuaram os ensaios.



Figura 4.12 - Amostras recolhidas na centrífuga, 16 de junho.

As amostras foram misturadas num jerrican de 20 litros para obter uma amostra homogênea e única, a partir da qual se realizaram os ensaios de *Jar-test*. Seguidamente foram analisados os seus parâmetros físicos e químicos (pH, CQO, N_t , P_t e SST).

4.4.1. Etapa 1 e Etapa 2

Tal como ocorreu na ETAR de Castelo Branco os ensaios *Jar-test* foram divididos em duas etapas. Na primeira etapa dos ensaios caracterizaram-se as escurrências (pH, CQO, N_t , NH_4 , P_t e SST) e seguidamente estas foram diretamente colocadas nos copos, enquanto que na segunda fase, antes de se proceder ao ensaio as escurrências passaram por um processo de decantação e filtração, Figura 4.13.



Figura 4.13 - Processo de filtração das escurrências (etapa 2).

Após o processo de filtração, caracterizaram-se as escurrências relativamente aos parâmetros pH, CQO, N_t , NH_4 , P_t e SST.

4.4.2. Doseamento de insolúveis de cal ETAR de Évora

Nesta fase o modelo de *Jar-test* utilizado foi o FP4 da *Velp Scientifica* (Figura 4.2) e o intervalo de doseamento de insolúveis de cal adicionado ao *Jar-test* corresponde ao mesmo intervalo efetuado no subcapítulo 4.3.3 (Tabela 4.1). O coagulante foi diluído em provetas de 100 mL e posteriormente agitado e adicionado aos copos correspondentes.

As Figuras Figura 4.14 e Figura 4.15 representam, respetivamente, os sobrenadantes da etapa 1 e etapa 2 após a conclusão dos ensaios *Jar-test*.



Figura 4.14 - Sobrenadantes após o ensaio Jar-test (etapa 1).

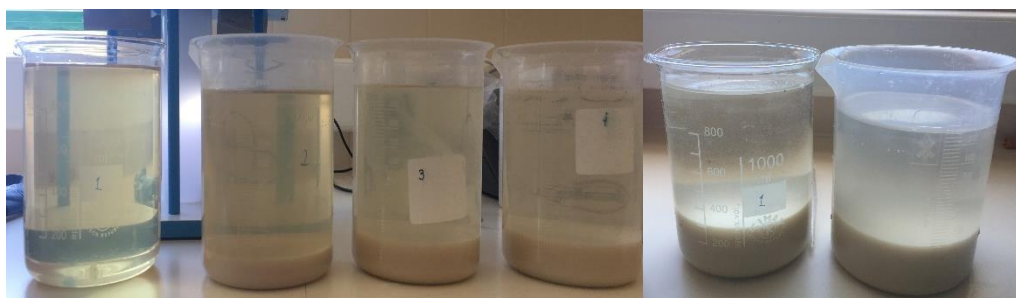


Figura 4.15 - Sobrenadantes após o ensaio Jar-test (etapa 2).

Após a finalização dos ensaios *Jar-test* caracterizaram-se os sobrenadantes relativamente aos seus parâmetros físicos e químicos (pH, CQO, N_t , NH_4 , P_t e SST) de acordo com os protocolos apresentados em Anexo. Posteriormente, calculou-se a eficiência de remoção em cada copo.

Os sobrenadantes que foram submetidos a concentrações mais altas de insolúveis de cal apresentam pH elevados, deste modo, para a determinação do fósforo total através do kit da *Spectroquant*, é necessário um valor de pH inferior a 10. Recorreu-se à adição de umas gotas de ácido sulfúrico concentrado para diminuir o seu valor de pH.

Na Figura 4.16 apresenta-se o esquema dos ensaios laboratoriais realizados e os respetivos parâmetros analisados na etapa 1 e etapa 2, em ambas as ETAR.

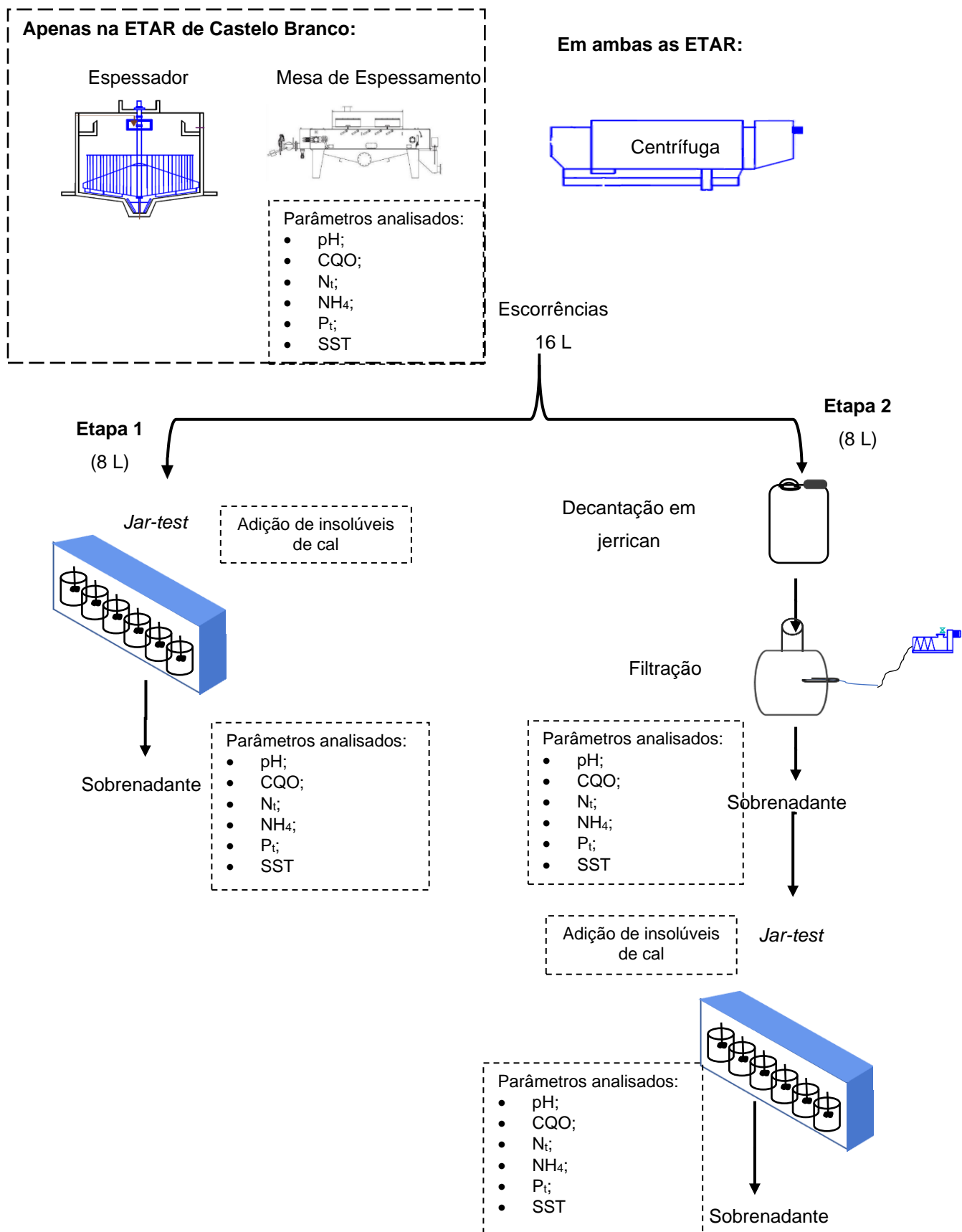


Figura 4.16 - Esquema representativo das etapas realizadas em laboratório.

5. Resultados e Discussão

No presente capítulo são apresentados os resultados obtidos, a análise e respetiva discussão dos ensaios laboratoriais.

5.1. Caracterização das escurrências na ETAR de Castelo Branco

A caracterização das escurrências do dia 5 de junho, provenientes do espessador, das mesas de espessamento 1 e 2 e das centrífugas 1 e 2 apresentam-se na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Parâmetros referentes às escurrências (5 de junho).

Parâmetro	Espessador	Mesa de Espessamento 1	Mesa de Espessamento 2	Centrífuga 1	Centrífuga 2
pH	6,64	7,31	7,13	7,81	7,82
Temperatura (°C)	16,3	17,7	16,4	18,6	16,6
CQO (mg.L ⁻¹)	1261	1045	269	321	334
N _t (mg.L ⁻¹)	93	88,7	34,5	803	954
P _t (mg.L ⁻¹)	23,8	13,8	14,1	74	57,8
SST (mg.L ⁻¹)	420	958	184	72	64

A Figura 5.1 representa uma melhor visualização da variação do fósforo total existente nas escurrências de cada equipamento.

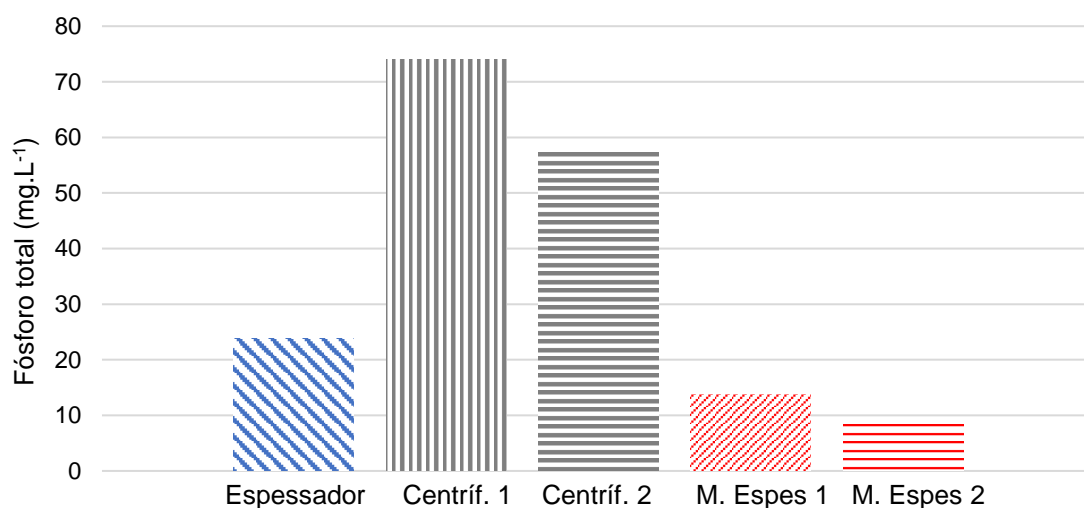


Figura 5.1 - Concentrações de fósforo total existente nas escurrências.

As análises efetuadas às escorrências presentes na ETAR de Castelo Branco, confirmam que a fração predominante de fósforo total está presente nas escorrências da desidratação, etapa posterior à digestão anaeróbia das lamas.

Desta maneira, uma vez que as escorrências das centrífugas apresentam uma maior concentração em P_t (fósforo total) em relação ao espessador e às mesas de espessamento, prosseguiu-se o procedimento experimental apenas com as escorrências da centrífuga.

5.2. Caracterização dos insolúveis de cal

A caracterização da amostra de coagulante utilizado em todos os ensaios realizados no decurso dos trabalhos conducentes a esta dissertação apresenta-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Caracterização da amostra de insolúveis de cal.

Parâmetro	Valor
pH	12,7
Temperatura (°C)	21,9
CQO (mg.L ⁻¹)	41,8
SST (g.L ⁻¹)	31,7

Prevía-se que o coagulante apresentasse valores de CQO relativamente baixos ou quase nulos, o que não acontece nesta amostra, indicando alguma contaminação presente na mesma. Relativamente ao pH, como referido anteriormente, sendo que os insolúveis de cal são um subproduto da cal comercial esta quando hidratada, o hidróxido de cálcio sofre reações de hidrólise e forma CaCO_3 , levando ao aumento de alcalinidade na amostra e um valor de pH mais elevado. Em meio aquoso os precipitados deste composto juntamente com a fração de hidróxido de cálcio não dissolvida conferem uma elevada quantidade de sólidos neste coagulante, favorecendo a coagulação através da precipitação por arrastamento.

5.3. Caracterização das escorrências da centrífuga da ETAR de Castelo Branco

Após a mistura homogénea das escorrências provenientes da centrífuga, foram determinados os parâmetros físicos e químicos (pH, CQO, N_t , NH_4 , P_t e SST) para a caracterização das escorrências brutas, etapa 1 e escorrências filtradas, etapa 2 que se apresentam na, Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Caracterização inicial das escurrências brutas e filtradas, etapa 1 e etapa 2, respectivamente.

Parâmetro	Etapa 1	Etapa 2
pH	8,0	8,19
Temperatura (°C)	21,3	24,3
CQO (mg.L⁻¹)	363	310
N_t (mg.L⁻¹)	784	789
NH₄ (mg.L⁻¹)	730	740
P_t (mg.L⁻¹)	55,4	53,8
SST (mg.L⁻¹)	128	82

Na Tabela 5.4 apresentam-se os resultados do cálculo da eficiência de remoção associada aos parâmetros físicos e químicos das escurrências filtradas em relação às escurrências brutas.

Tabela 5.4 - Eficiência de remoção após as escurrências passarem pelo processo de decantação e filtração.

Parâmetro	Valor (%)
CQO	14,6
N_t	-0,6
NH₄	-1,4
P_t	2,9
SST	35,9

Os resultados na Tabela 5.4 apresentam eficiências de remoção bastante baixas exceto para os SST, como era expectável. Em relação ao valor do fósforo total, apresenta uma eficiência positiva, logo uma parte deste nutriente ficou retido nos sólidos filtrados.

Nas Tabela 5.5 e Tabela 5.6 apresentam-se os resultados das determinações dos parâmetros físico químicos seleccionados (pH, CQO, N_t, NH₄, P_t e SST), dos sobrenadantes do efluente bruto e do efluente filtrado, após os ensaios *Jar-test* em função dos volumes de insolúveis de cal adicionados.

Tabela 5.5 - Caracterização dos sobrenadantes do ensaio Jar-test (escorrências brutas).

Dose (mL/100mL)	0	20	40	60	80	100
pH	8,25	9	9,52	10,45	12,56	12,59
Temperatura (°C)	25,3	23,3	23,5	23,4	23,5	23,5
CQO (mg.L⁻¹)	329	195	190,8	166,5	100,8	99
N_t (mg.L⁻¹)	751	674	567,9	594,9	552,6	541,8
NH₄ (mg.L⁻¹)	800	613,8	613,8	583,2	586,2	597,6
P_t (mg.L⁻¹)	52,2	8,21	4,34	1,85	0,32	0,31
SST (mg.L⁻¹)	88	10,8	30,6	44,4	43,2	99,6

Tabela 5.6 - Caracterização dos sobrenadantes do ensaio Jar-test (escorrências filtradas).

Dose (mL/100mL)	0	20	40	60	80	100
pH	8,14	9,04	9,52	11,65	12,43	12,46
Temperatura (°C)	25,1	24,8	24,9	25	25,1	25
CQO (mg.L⁻¹)	313	186,3	178,2	134,1	95,4	93,6
N_t (mg.L⁻¹)	770	598,5	679,5	496,8	576	741,8
NH₄ (mg.L⁻¹)	624	527,7	534,6	545,4	565,2	554,4
P_t (mg.L⁻¹)	54,3	5,78	4,32	0,63	0,27	0,23
SST (mg.L⁻¹)	68	17,1	13,5	13,5	8,1	39,6

A influência do doseamento dos insolúveis de cal tanto nas escurências brutas como nas escurências filtradas observa-se para o pH na Figura 5.2, para o CQO na Figura 5.3, para o N_t na Figura 5.4, para o NH_4 na Figura 5.5, para o P_t na Figura 5.6 e para os SST na Figura 5.7.

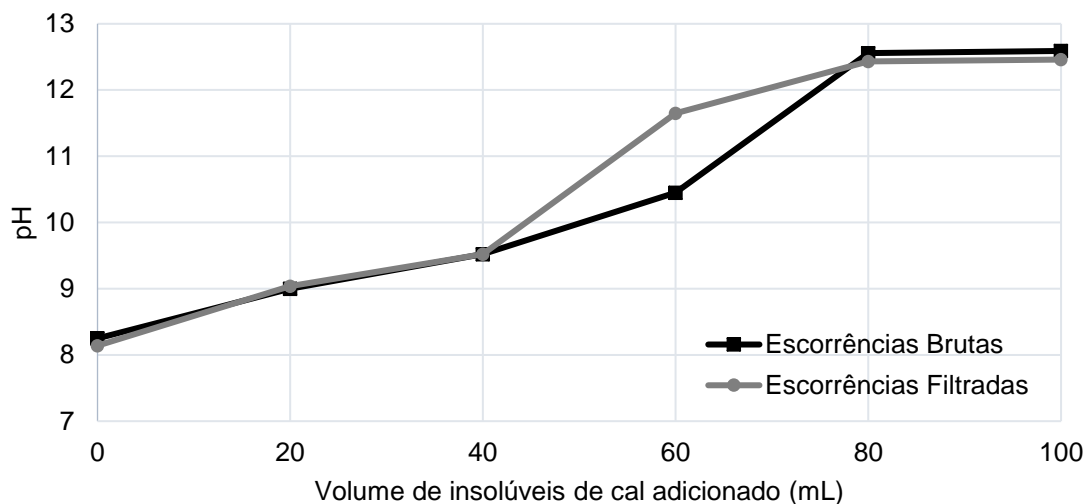


Figura 5.2 - Variação do pH de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).

Como se verifica na Tabela 5.2 o coagulante utilizado apresenta um pH elevado, deste modo é expectável que o mesmo confira alcalinidade às escurências estudadas e consequentemente com o aumento da dosagem de insolúveis de cal o sobrenadante apresente um aumento tendencialmente exponencial nos valores de pH (com uma diferença de aproximadamente 4,3 unidades), tal como a Figura 5.2 mostra.

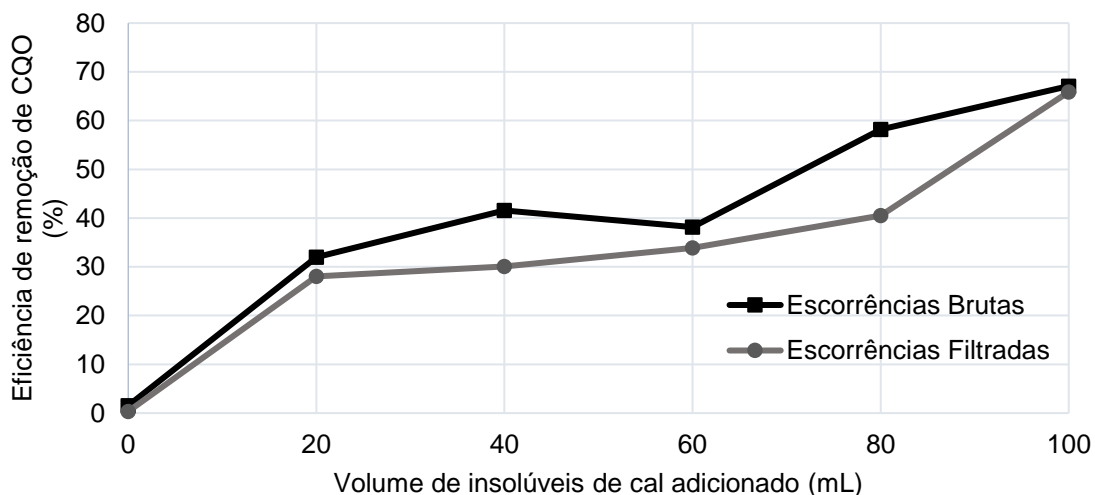


Figura 5.3 - Eficiência de remoção de CQO (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).

Em relação à CQO, a eficiência de remoção aumenta com o aumento da dosagem de coagulante. O máximo é atingido com a mesma dose de insolúveis de cal adicionada, tanto nas escurências brutas como nas escurências filtradas (66,3%: brutas; 62,7%:filtradas) (Figura

5.3). Relativamente ao ensaio em branco (9,4%: brutas; -1,0%: filtradas) a dosagem de 100 mL de coagulante representa um acréscimo na eficiência de remoção de 57% e 63,7% respetivamente.

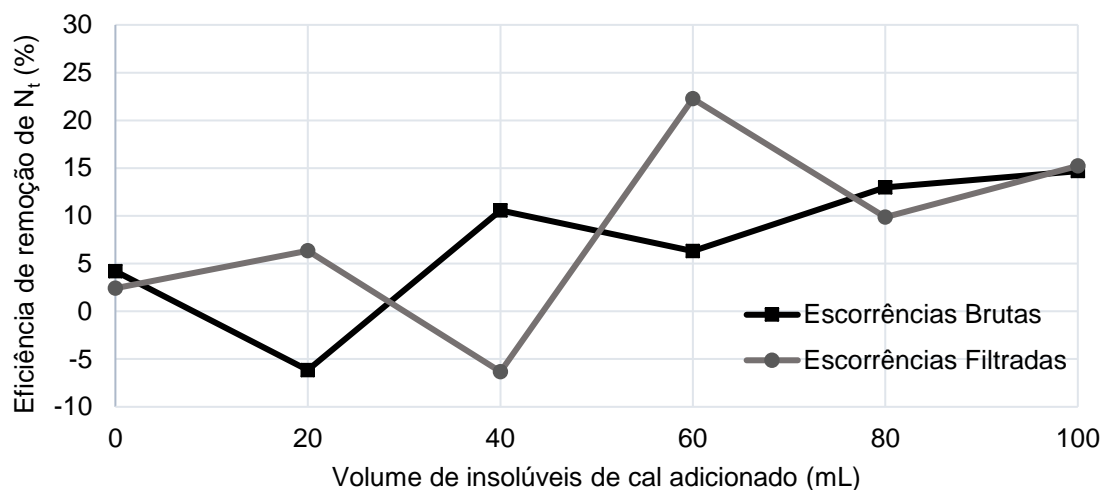


Figura 5.4 - Eficiência de remoção de N_t (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).

Em termos de eficiência de remoção de N_t , a mesma não segue uma tendência, pelo que a amostra das escorrências brutas atinge a sua maior eficiência de remoção a quantidades de 100 mL de insolúveis de cal (14,7%), enquanto que a amostra das escorrências filtradas atinge o seu máximo de eficiência no volume de 60 mL do coagulante adicionado (22,3%) (Figura 5.4). Os valores determinados levantam algumas questões, apresentando até valores de eficiência negativa e para o estabelecimento de uma relação robusta seria necessário realizar mais ensaios.

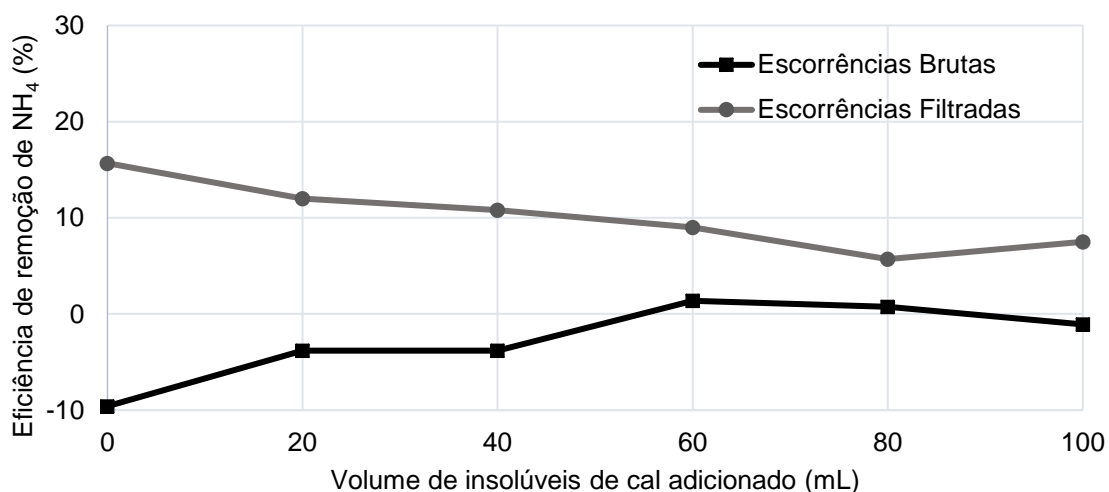


Figura 5.5 - Eficiência de remoção de NH_4 (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).

Relativamente ao NH_4 , nas escorrências brutas observa-se que os resultados apresentam uma grande assimetria entre valores negativos e o máximo de eficiência de remoção é

alcançado na dosagem de 60 mL (1,4%). Nas escorrências filtradas, a máxima eficiência de remoção é alcançada na dosagem de 0 mL (15,7%). Verificando-se que neste caso os insolúveis de cal não apresentam qualquer remoção significativa no NH_4 .

De realçar que, a partir de pH superior a 9 a forma iónica NH_4^+ dá origem a libertação de amoníaco, NH_3 . Neste caso, como verificado na Figura 5.2 com as dosagens superiores a 40 mL de insolúveis de cal o pH encontra-se superior a esse valor, logo a forma encontrada no sobrenadante é o NH_3 . Desta maneira, com um aumento da dosagem do coagulante o cheiro a amoníaco intensifica-se.

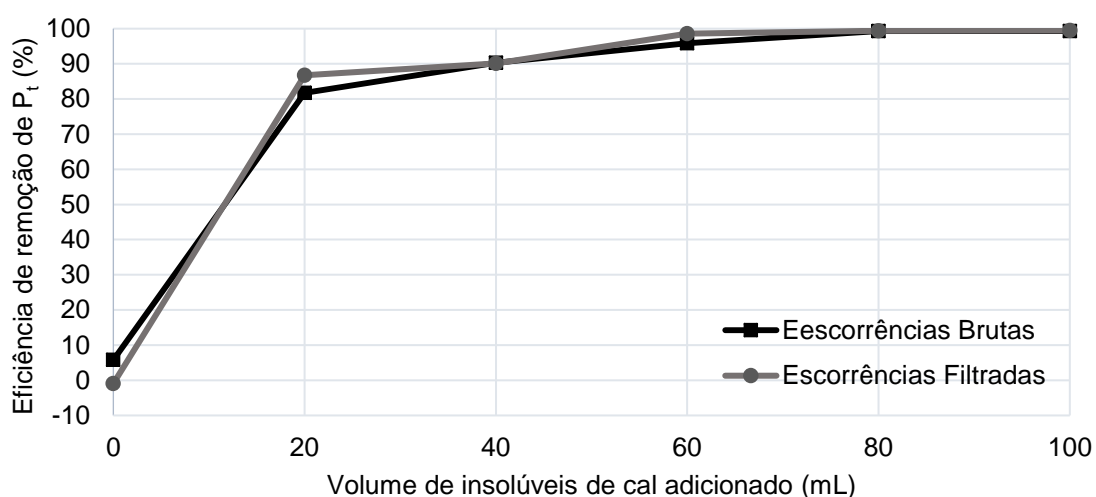


Figura 5.6 - Eficiência de remoção de P_t (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).

No P_t , fósforo total, verificam-se eficiências de remoção significativas em ambas os ensaios a partir da dosagem de 40 mL (> 90%). A remoção aumenta com o aumento da dosagem adicionada, promovendo a formação de precipitados. Em termos de máxima eficiência de remoção, esta foi obtida nas duas amostras na dosagem de 100 mL de insolúveis de cal adicionados (99,3%: brutas; 99,5%: filtradas). Porém, as diferenças de percentagem obtidas para as dosagens de 60 e 80 mL, não foram significativas (95,9%: brutas; 98,6%: filtradas para 60 mL) (99,3%: brutas; 99,4%: filtradas para 80 mL). Deste resultado é possível concluir que o fósforo existente na amostra é insolúvel.

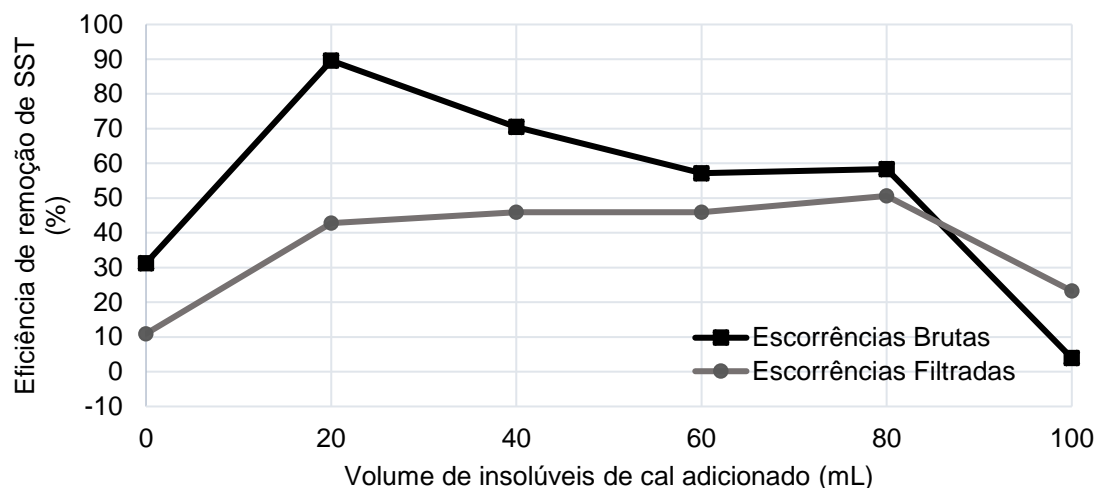


Figura 5.7 - Eficiência de remoção de SST (%) de acordo com a dose de insólúveis adicionada (mL).

Como é esperado, o valor do ensaio em branco dos SST nas escurrências filtradas apresentam valores mais reduzidas comparadas com as escurrências brutas, uma vez que o primeiro passa por um processo de filtração. Nas escurrências filtradas verifica-se um aumento de remoção com o aumento da dose de insólúveis de cal até à dosagem de 80 mL (88,2%) e um decréscimo a partir da mesma. Já nas escurrências brutas, a eficiência de remoção máxima é atingida na dosagem de 20 mL do coagulante (89,6%). A diminuição da eficiência de remoção em ambas as escurrências podem justificar-se com uma ressuspensão do decantado na altura da toma do sobrenadante e pela formação de uma camada fina de insólúveis de cal à superfície.

Uma vez que um dos objetivos desta dissertação foi avaliar a eficiência de remoção do P_i com o aumento do pH das escurrências, na Figura 5.8 e 5.9 é possível verificar que para a máxima eficiência de remoção, tanto nas escurrências brutas como nas escurrências filtradas, o pH do sobrenadante apresenta-se acima de 12. Desta maneira, uma vez que a precipitação eficaz do fósforo ocorre num intervalo entre pH 10 a 12, a dosagem ótima é de 80 mL de insólúveis de cal.

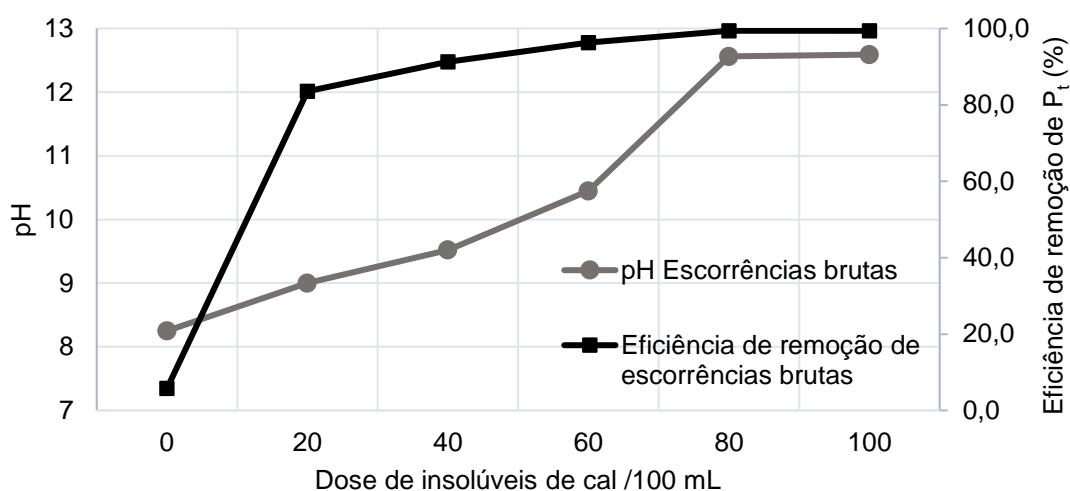


Figura 5.8 -Variação do pH e eficiência de remoção do P_t , das escurrências brutas em relação à dose de insólúveis de cal adicionada, ETAR de Castelo Branco.

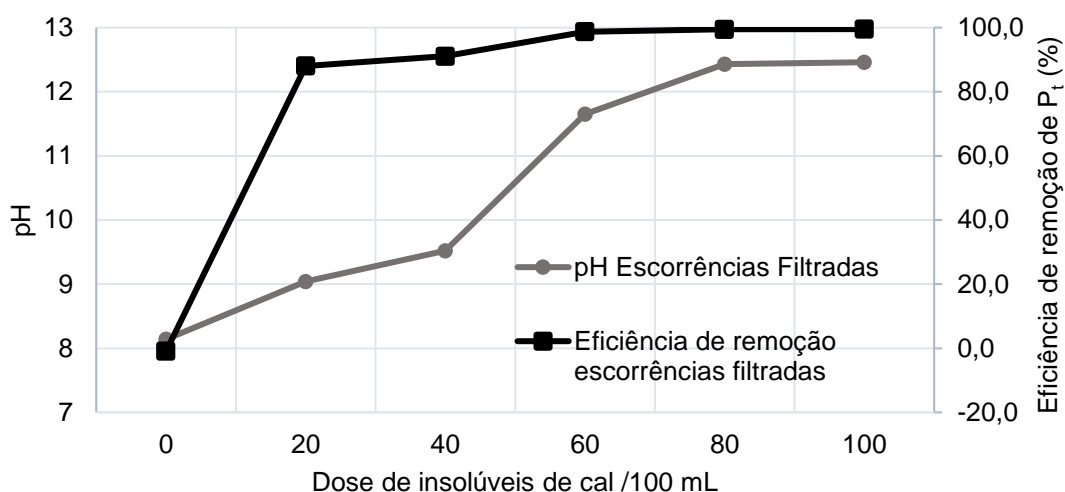


Figura 5.9 -Variação do pH e eficiência de remoção do P_t , das escurrências filtradas em relação à dose de insólúveis de cal adicionada, ETAR de Castelo Branco.

5.4. Caracterização das escurrências da centrífuga da ETAR de Évora

Após a mistura homogénea das amostras das escurrências provenientes da centrífuga, foram determinados os parâmetros físicos e químicos (pH, CQO, N_t , NH_4 , P_t e SST) para a caracterização das escurrências brutas, etapa 1 e escurrências filtradas, etapa 2, Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Caracterização inicial das escorrências brutas e filtradas, etapa 1 e etapa 2, respectivamente.

Parâmetro	Etapa 1	Etapa 2
	Valor	Valor
pH	7,45	7,64
Temperatura (°C)	14,5	22,1
CQO (mg.L⁻¹)	675	260
N_t (mg.L⁻¹)	520	610
NH₄ (mg.L⁻¹)	569,32	525,5
P_t (mg.L⁻¹)	67	100,5
SST (mg.L⁻¹)	220,3	52

A Tabela 5.8 representa a eficiência de remoção dos parâmetros físicos e químicos das escorrências filtradas em relação às escorrências brutas.

Tabela 5.8 - Eficiência de remoção após as escorrências passarem pelo processo de decantação e filtração.

Parâmetro	Valor
CQO (%)	61,5
N_t (%)	10,3
NH₄ (%)	7,7
P_t (%)	-16,9
SST (%)	76,4

Os resultados na Tabela 5.8 apresentam eficiências de remoção significativas nos SST, como era expectável e no CQO. Em relação ao valor do fósforo total, apresenta uma eficiência negativa, mas esta discrepância de valores, pode dever-se a erros de método.

A caracterização dos sobrenadantes do efluente bruto e do efluente filtrado após os ensaios *Jar-test* (pH, CQO, N_t, NH₄, P_t e SST), em função dos volumes de insolúveis de cal adicionados apresentam-se nas Tabela 5.9 e Tabela 5.10.

Tabela 5.9 - Caracterização dos sobrenadantes do ensaio Jar-test (escorrências brutas).

Dose (mL/100mL)	0	20	40	60	80	100
pH	7,71	8,95	10,86	12,1	12,28	12,38
Temperatura (°C)	23,1	23,7	19,4	18,8	18,5	17,6
CQO (mg.L⁻¹)	375	270	252	225	234	180
N_t (mg.L⁻¹)	780	378	351	469	351	342
NH₄ (mg.L⁻¹)	556,41	431,2	396,5	412,7	440,6	438,2
P_t (mg.L⁻¹)	73	18,8	0,9	0,54	0,54	0,45
SST (mg.L⁻¹)	153,3	14,4	29,3	9,5	88,2	95,4

Tabela 5.10 - Caracterização dos sobrenadantes do ensaio Jar-test (escorrências filtradas).

Dose (mL/100mL)	0	20	40	60	80	100
pH	7,66	9,26	12,03	12,21	12,25	12,28
Temperatura (°C)	21,8	22	21,8	22,1	23,2	22,9
CQO (mg.L⁻¹)	220	171	126	162	144	177
N_t (mg.L⁻¹)	510	297	189	315	333	460
NH₄ (mg.L⁻¹)	512,6	398,8	303,7	354,7	229,5	343,1
P_t (mg.L⁻¹)	99,5	14,4	0,18	0,36	0,18	0,18
SST (mg.L⁻¹)	38	14,4	127,8	88,2	208,8	217,8

A influência do doseamento dos insolúveis de cal tanto nas escurrências brutas como nas escurrências filtradas observa-se para o pH na Figura 5.10, para o CQO na Figura 5.11, para o N_t na Figura 5.12, para o NH_4 na Figura 5.13, para o P_t na Figura 5.14 e para os SST na Figura 5.15.

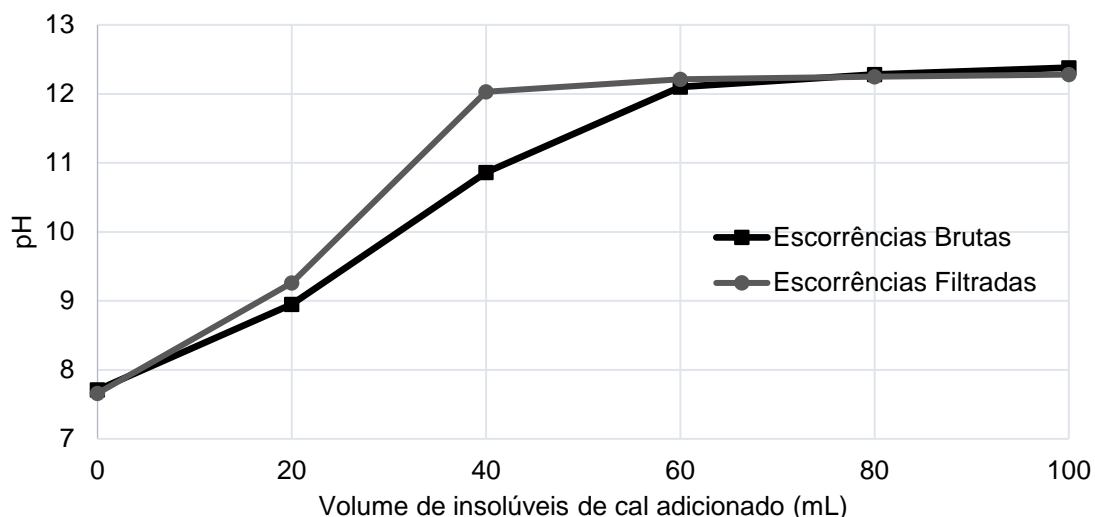


Figura 5.10 - Variação do pH de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).

De forma idêntica ao ocorrido no ensaio com as escurrências da ETAR de Castelo Branco, a partir da análise da Figura 5.10, verifica-se um aumento progressivo do pH com o aumento da dosagem do coagulante (com uma diferença de aproximadamente 4,6 unidades), um efeito tampão mais baixo.

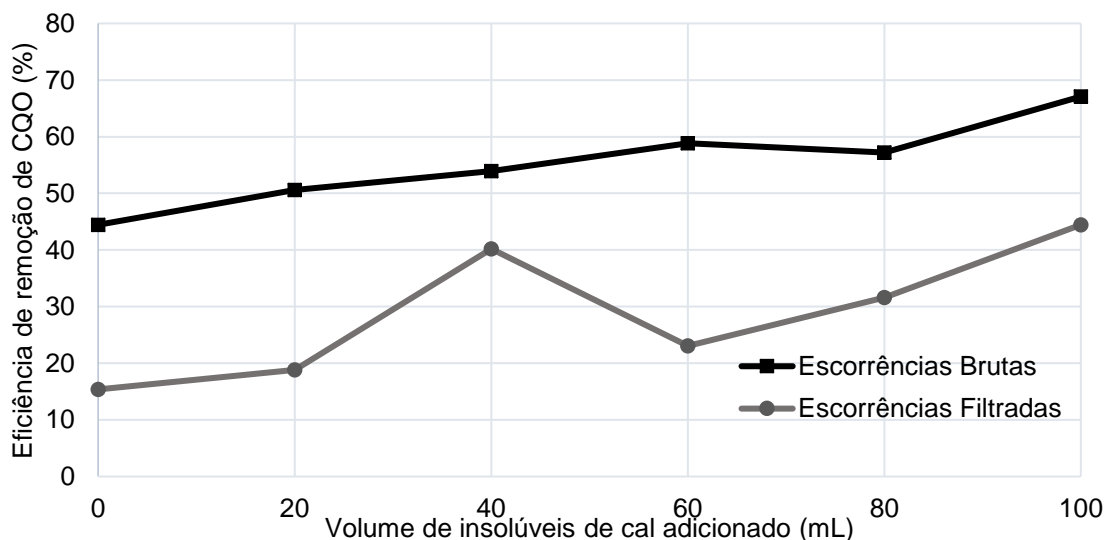


Figura 5.11 - Variação do CQO (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).

Em relação ao CQO, a máxima eficiência de remoção é atingida com a mesma dose de insolúveis de cal adicionada (100 mL), tanto nas escurrências brutas como nas escurrências filtradas (67,1%: brutas; 44,4%:filtradas) (Figura 5.11).

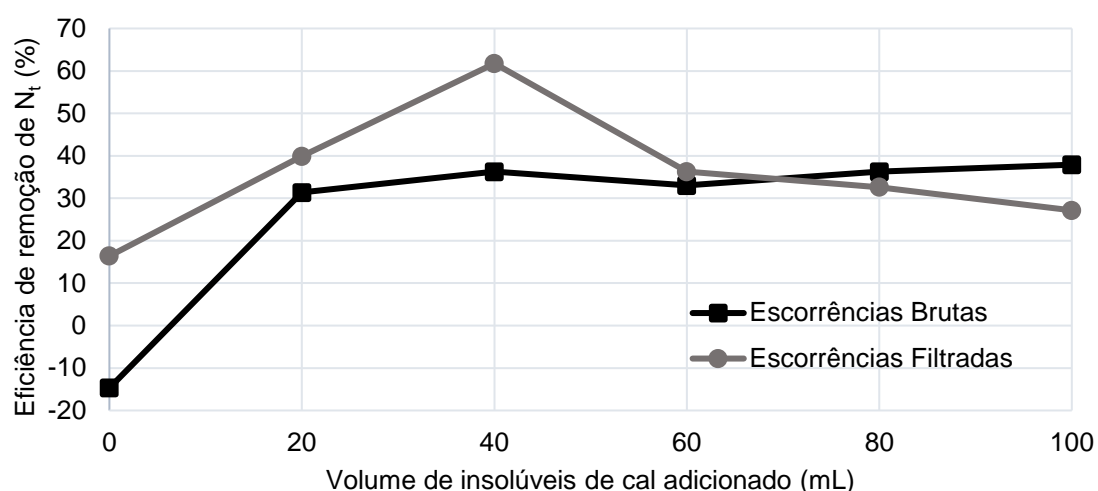


Figura 5.12 - Variação do N_t (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).

Em termos de eficiência de remoção de N_t , azoto total, de acordo com a Figura 5.12, verifica-se que a eficiência máxima de remoção é atingida na dose de 100 mL de insolúveis de cal (37,9%), enquanto que nas escorrências filtradas a eficiência máxima de remoção ocorre quando a dosagem de insolúveis de cal é de 40 mL (61,7%). Em relação ao ensaio em branco das escorrências brutas, este apresenta um valor negativo, ou seja, em relação à caracterização das escorrências iniciais o resultado de N_t aumenta, isto pode dever-se a erros de método. Nos ensaios realizados em Évora e relativamente ao parâmetro N_t os resultados não foram consistentes e seria necessário continuar os mesmos.

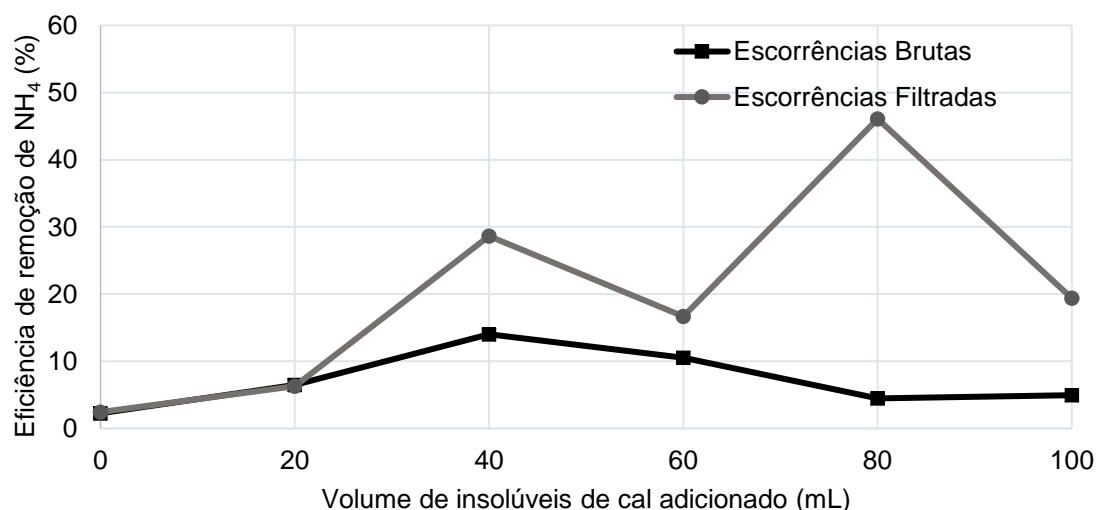


Figura 5.13 - Variação do NH_4 (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).

Em relação ao NH_4 , o máximo de eficiência de remoção nas escorrências brutas é alcançado na dosagem de 40 mL (14%), enquanto que nas escorrências filtradas a máxima

eficiência de remoção é alcançada na dosagem de 80 mL (46,1%). Sendo que, a partir de pH superior a 9 a forma iônica NH_4^+ dá origem a libertação de amoníaco, NH_3 , neste caso, como verificado na Figura 4.9 com as dosagens superiores a 20 mL de insolúveis de cal o pH encontra-se superior a esse valor, logo a forma encontrada no sobrenadante é o NH_3 . Desta maneira, com um aumento da dosagem do coagulante o cheiro a amoníaco intensifica-se, exatamente do mesmo modo que se tinha registado nos ensaios na ETAR de Castelo Branco.

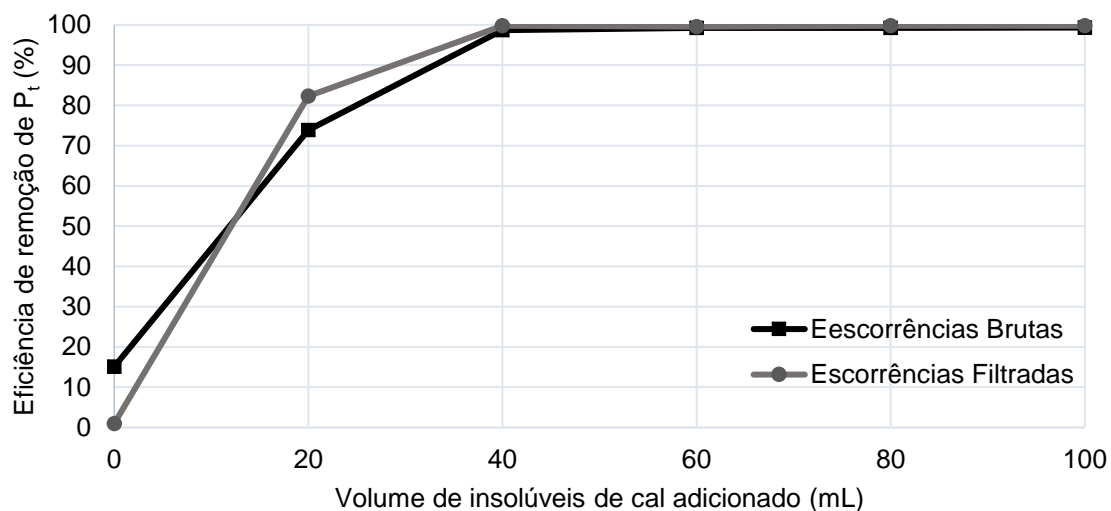


Figura 5.14 - Variação do P_t (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).

Relativamente ao P_t , fósforo total, verifica-se a mesma tendência em ambas as amostras. Em termos de máxima eficiência de remoção, esta foi obtida nas duas amostras na dose de 100 mL de insolúveis de cal adicionados (99,4%: brutas; 99,8%: filtradas). De notar que nas esgorências filtradas a máxima eficiência de remoção (99,8%) é atingida na dose de 80 mL e permanece igual na dose de 100 mL de insolúveis de cal. Deste resultado é possível concluir que o fósforo existente na amostra é insolúvel.

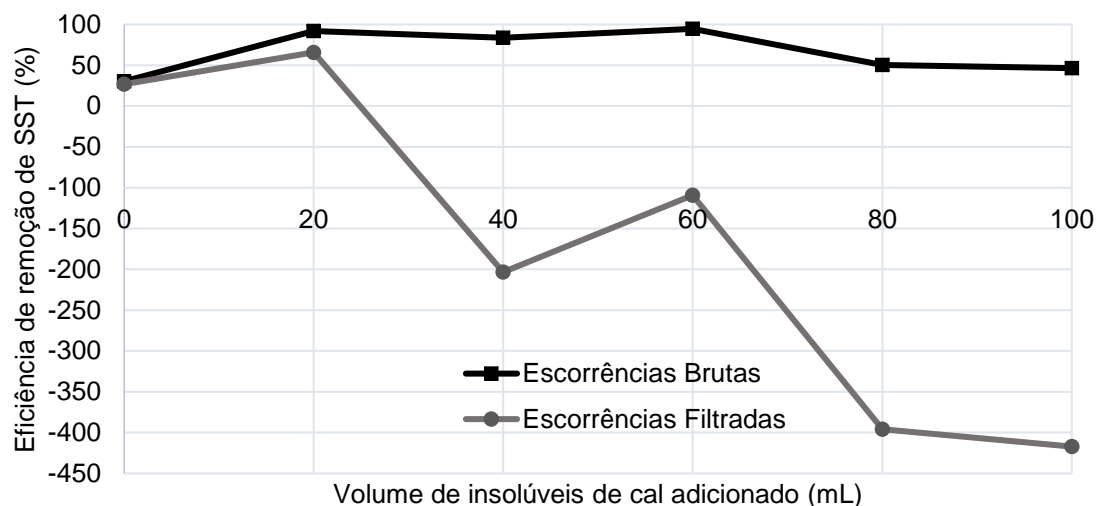


Figura 5.15 - Variação do SST (%) de acordo com a dose de insolúveis adicionada (mL).

Era esperado que o valor das eficiências de remoção dos SST nas escurrências filtradas apresentassem valores mais reduzidas comparadas com as eficiências de remoção das escurrências brutas, uma vez que o primeiro passa por um processo de filtração. Neste caso, verifica-se um elevado aumento de SST nas escurrências filtradas com o aumento da dose de insolúveis de cal adicionada. Isto pode justificar-se com uma ressuspensão do decantado na altura da toma do sobrenadante.

De uma maneira geral pode-se concluir que, com estes ensaios na ETAR de Évora, o aumento da dosagem de insolúveis de cal tem um efeito positivo na remoção de fósforo e azoto total, azoto amoniacal e na CQO, enquanto que na remoção de SST das escurrências apresenta um efeito negativo para as escurrências filtradas.

De forma a avaliar a eficiência de remoção do P_t com o aumento do pH do efluente, na Figura 5.16 e 5.17 é possível verificar que para a máxima eficiência de remoção, tanto no efluente bruto como no efluente filtrado, o pH do sobrenadante apresenta-se acima de 12. Desta maneira, uma vez que a precipitação do fósforo ocorre entre pH 10 e 12, o volume ótimo é de 80 mL de insolúveis de cal para a escurrências brutas e 60 mL para as escurrências filtradas.

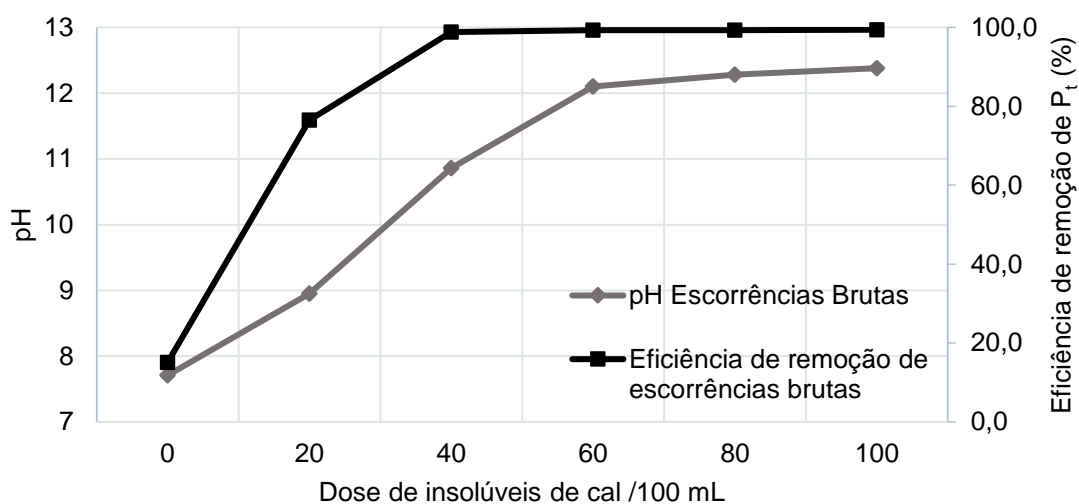


Figura 5.16 - Variação do pH e eficiência de remoção do P_t , das escurrências brutas em relação à dose de insólúveis de cal adicionada, ETAR de Évora.

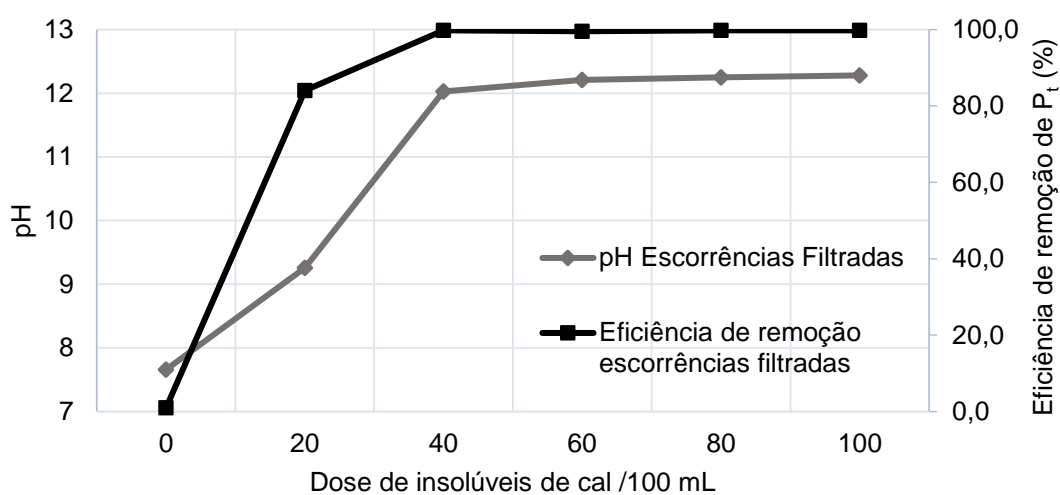


Figura 5.17 -Variação do pH e eficiência de remoção do P_t , das escurrências filtradas em relação à dose de insólúveis de cal adicionada, ETAR de Évora.

6. Conclusão

As escorrências representam um grande desafio para o desempenho eficiente do processo de tratamento de águas residuais devido à sua capacidade de aumentar a carga de nutrientes que retornam à cabeça da estação. O objetivo desta dissertação foi potenciar a utilização de um subproduto produzido no tratamento de água para abastecimento, nomeadamente os insolúveis de cal, para contribuir como uma alternativa útil e económica, para a remoção de nutrientes provenientes das escorrências geradas na linha de fase sólida das ETAR.

Com base nos resultados obtidos, verificou-se que o coagulante em estudo apresenta elevada concentração em sólidos e desta forma este aumenta a concentração coloidal nas escorrências produzindo elevadas quantidades de agregados de hidróxidos e estes ao precipitarem favorecem a colisão entre partículas arrastando consigo a matéria em suspensão ocorrendo assim precipitação por arrastamento.

Através da utilização dos insolúveis de cal é possível observar que com o aumento da dose do mesmo a remoção de fósforo é bastante elevada em ambas as ETAR estudadas. Com a utilização de $112,1 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$ a remoção de fósforo presente nas escorrências atingiu valores de 99%, alcançando concentrações inferiores a 1 mg.L^{-1} . De realçar que a discrepância entre a eficiência de remoção de fósforo das escorrências brutas e das escorrências filtradas é mínima (0,2% ETAR de Castelo Branco - 0,4% ETAR de Évora) para a mesma concentração de $\text{CaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Com isto é possível concluir que praticamente todo o fósforo presente nas escorrências é insolúvel.

A adição de produtos químicos tem uma infinidade de efeitos para além da precipitação do fósforo. Como verificado, a remoção de CQO e SST apresenta eficiências de remoção elevadas com o aumento da dose do coagulante, à exceção da ETAR de Évora em relação aos sólidos suspensos. A CQO, para uma concentração de $112,1 \text{ mg de CaCO}_3.\text{L}^{-1}$ apresenta eficiências de remoção superiores a 60%, com a exceção das escorrências filtradas da ETAR de Évora, onde o incremento do coagulante remove cerca de 44%.

Por outro lado, relativamente ao azoto total e ao azoto amoniacal, um aumento da dose de coagulante não promove remoções significativas, podendo alcançar eficiências de remoção de 35% e 20% respetivamente. Claramente os resultados obtidos para o azoto terão que ser alvo de mais ensaios, para se poder avaliar de forma consistente o efeito da adição destes insolúveis.

Contudo, o equilíbrio entre o NH_3 - NH_4 é dependente do pH e da temperatura, e uma vez que a adição de insolúveis de cal promove um aumento de pH nas escorrências este leva a que com o aumento da dose de coagulante o cheiro a amoníaco se intensifique e permaneça nas escorrências com elevadas concentrações.

7. Considerações Finais

Visto que as escorrências, normalmente, voltam sempre à cabeça da estação de tratamento, e, no estado atual, apresentam concentrações de nutrientes elevadas, podendo representar um contrassenso e contribuir para um círculo vicioso, com consequências quer de qualidade quer de custos imputados ao sistema. Assim, após a realização desta dissertação, sugere-se que este estudo seja continuado e que os ensaios futuros deverão passar:

- Pela introdução de um decantador a jusante da desidratação (na rede de esgotos) com o doseamento da dose ótima de insolúveis de cal, por forma a garantir a remoção do fósforo total presente nas mesmas (Figura 7.1);
- Como sugestão para otimização deste procedimento proposto, considera-se de valor acrescentado trabalhar também no tema da remoção de azoto total através dos processos de tratamento referidos no subcapítulo 2.5 (Figura 7.1);
- Efetuar um balanço mássico após a remoção de azoto total e estimar a redução de carga afluente às valas de oxidação. Isto permitirá uma melhoria do sistema e uma redução de custos energéticos associados à oxigenação necessária para ocorrer a nitrificação bem como o doseamento de cloreto de ferro. Toda esta proposta permitirá uma redução desse custo, uma vez que originalmente serão removidas as fontes de nutrientes em excesso;
- Avaliar a possibilidade de atribuir um destino final aos subprodutos dos processos de tratamento como fertilizante mineral para uso agrícola;
- Efetuar um estudo técnico-económico relativamente à introdução dos processos de remoção de nutrientes na rede de esgotos;

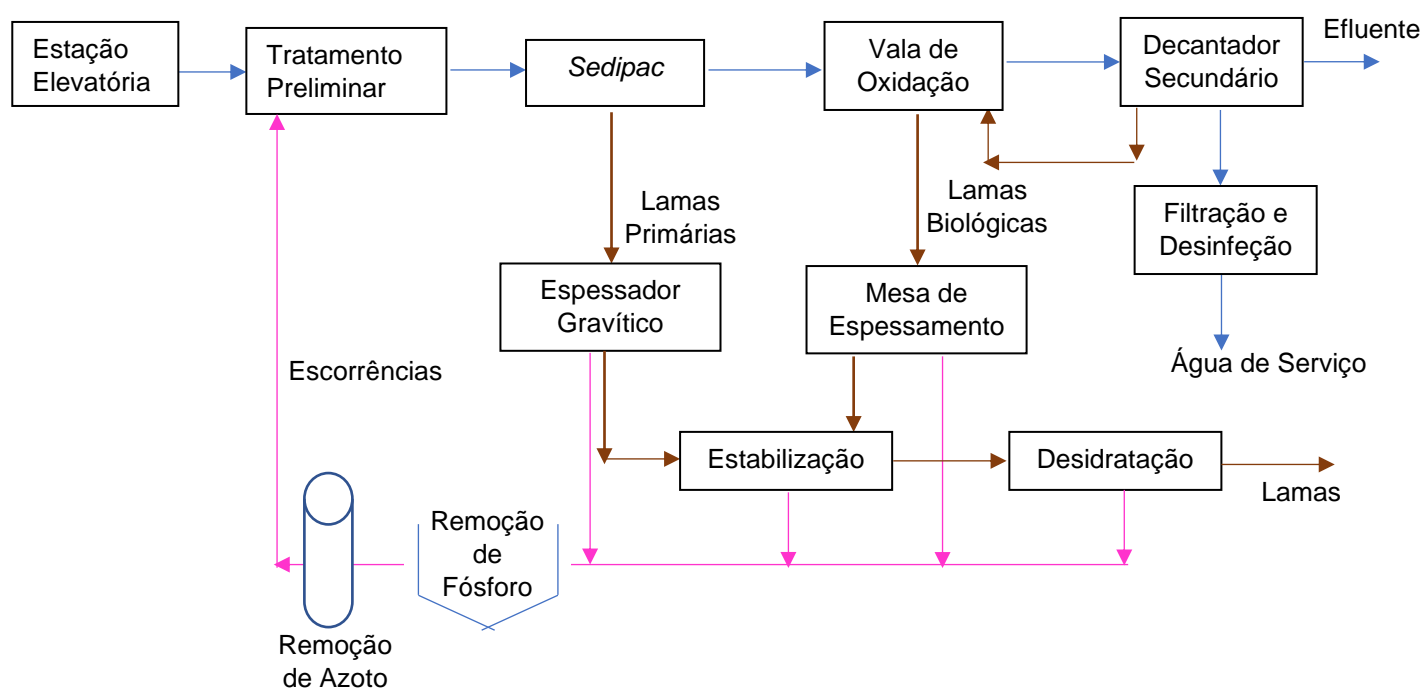


Figura 7.1 - Proposta de esquema de tratamento para as escorrências da ETAR de Castelo Branco.

8. Referências Bibliográficas

- Adnan, A. (2002). *Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization*.
- Bachmann, S., Uptmoor, R., & Eichler-löbermann, B. (2016). Phosphorus distribution and availability in untreated and mechanically separated biogas digestates. *Scientia Agricola*, 73(1), 9–17. <https://doi.org/10.1590/0103-9016-2015-0069>
- Berends, D. H. J. G., Salem, S., Roest, H. F. Van Der, & Loosdrecht, M. C. M. Van. (2005). Boosting nitrification with the BABE technology. *Water Science & Technology*, 52(4), 63–70. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0088>
- Bilyk, K., Taylor, R., Pitt, P., & Wankmuller, D. (2011). Process and Economic Benefits of Sidestream Treatment. *Hazen and Sawyer*. <https://doi.org/10.2175/193864712811694280>
- Bowden, G., Tsuchihashi, R., & Stensel, H. D. (2015). *Technologies for Sidestream Nitrogen Removal (Werf Research Report Series)*. IWA Publishing.
- Chimenos, J. M., Fernández, A. I., Villalba, G., Segarra, M., Urruticoechea, A., Artaza, B., & Espiell, F. (2003). Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product. *Water Research*, 37(7), 1601–1607. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00526-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00526-2)
- Communities, E. (2001). *Disposal and recycling routes for sewage sludge Part 3 – Scientific and technical report*.
- Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de Junho. (1997). Ministério do Ambiente. *Diário Da República, I-Série A*, 4775–4780. Retrieved from <https://dre.pt/application/conteudo/365343>
- DeMooij, H. ., & Thomas, G. (2010). Ammoniacal Nitrogen Removal from Sludge Liquors - Operational Experience with the DEMON Process. *15th European Biosolids and Organic Resources Conference*.
- Eddy, M. &. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* (4 th Ed; G. Tchobanoglous, F. L. Burton, & H. D. Stensel, Eds.).
- Eddy, M. &. (2014). *Wastewater Engineering Treatment and Resource Recovery* (5th ed.; G. Tchobanoglous, F. L. Burton, H. D. Stensel, & R. Tsuchihashi, Eds.). https://doi.org/10.1007/978-1-349-06927-9_4
- Emiroglu, B. (2008). *Treatment of reject water*.
- Environmental Protection Agency. (1997). *WASTEWATER TREATMEN MANUALS, Primary, secondary and tertiary treatment*.
- Figueiredo, D. M. dos S. T. F. de. (2016). *Arranque e análise de funcionamento da Digestão Anaeróbia e da Cogeração da ETAR de Vila Franca de Xira*. Faculdade de Ciências do

Porto.

- Frade, J. V., Lacasta, N., Mendes, P., Cardoso, P., Trindade, I., Newton, F., ... Brôco, N. (2015). PENSAAR 2020. In *Pensaar 2020* (Vol. 2). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Giampiero, G. (2016). *Sidestream Control of Dissolved Nutrients*. <https://doi.org/10.14288/1.0339890>
- Gokyay, O., & Alshami, K. (2017). Effects of reject water on a large scale wastewater treatment plant in Istanbul. *ICOCEE - CAPPADOCIA*, 3106–3118.
- Grundfos. (n.d.). Case Story - ETAR Castelo Branco. Retrieved from <http://pt.grundfos.com/obras/find-case/etar-de-castelo-branco.html>
- Gustavsson, D. J. I. (2010). Biological sludge liquor treatment at municipal wastewater treatment plants – a review. *VATTEN*, 66, 179–192.
- Haandel, A. C. van, & Lubbe, J. G. . van der. (2012). *Handbook of Biological Wastewater Treatment: Design and Optimisation of Activated Sludge Systems* (Second). <https://doi.org/10.2166/9781780400808>
- Henze, M., & Comeau, Y. (2008). *Wastewater Characterization: Principles Modelling and Design* (London : I).
- Hertzier, P., Dufresne, L., Randall, C., Barnard, J., Stensel, D., & Brown, J. (2010). Nutrient Control Design Manual. *U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-10/100*.
- Huang, H., Xu, C., & Zhang, W. (2011). Bioresource Technology Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology. *Bioresource Technology*, 102(3), 2523–2528. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.054>
- Ivanov, V., Stabnikov, V., Zhuang, W. Q., Tay, J. H., & Tay, S. T. L. (2005). Phosphate removal from the returned liquor of municipal wastewater treatment plant using iron-reducing bacteria. *Journal of Applied Microbiology*, 98(5), 1152–1161. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2005.02567.x>
- Janus, H. M., & Roest, H. F. Van Der. (1997). Don't Reject the idea of treating reject water. *Water Science & Technology*, 35(10), 27–34. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00220-5)
- Jardin, N., Thöle, D., & Wett, B. (2006). Treatment of sludge return liquors: Experiences from the operation of full-scale plants. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 7, 5237–5255. <https://doi.org/10.2175/193864706783763200>
- Jenicek, P., Svehla, P., Zabranska, J., LeBlanc, R. ., Laughton, P. ., & Tyagi, R. (2007). Reject

- water treatment by nitrification / denitrification process – influence of ammonia concentration and loading rate Reject water treatment by nitrification / denitrification process –. *Query GMSC*, (January), 683–690.
- Jetten, M. S. M., Cole, J., Third, K., Sliekers, O., van de Pas, K., Vanrolleghem, P., ... Strous, M. (2002). Improved nitrogen removal by application of new nitrogen-cycle bacteria. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 1, 51–63.
<https://doi.org/10.1023/a:1015191724542>
- Jones-Valsami, E. (2004). *Phosphorus in Environmental Technology Principles and Applications*. IWA Publishing.
- Laurich, F., & Günner, C. (2003). The Store and Treat process for sludge liquor management. *Water Science and Technology*, 47(12), 269–275.
- Lema, J. M., & Suarez, S. (2017). *Innovative Wastewater Treatment & Resource Recovery Technologies Impacts on Energy, Economy and Environment*. IWA Publishing.
- Mamais, D., Pitt, P. A., Cheng, Y. W., Loiacono, J., & Jenkins, D. (1994). Determination of ferric chloride dose to control struvite precipitation in anaerobic sludge digesters. *Water Environment Research*, 66(7), 912–918.
- Marecos, H., & Albuquerque, A. (2010). *Reutilização de águas residuais*. Lisboa: Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos & Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.
- Meyer, S. S., & Wilderer, P. A. (2004). Reject Water: Treating of Process Water in Large Wastewater Treatment Plants in Germany—A Case Study. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 39(7), 1645–1654. <https://doi.org/10.1081/ESE-120037866>
- Mohammed, S. A. M., & Shanshool, H. A. (2009). Phosphorus Removal from Water and Waste Water by Chemical Precipitation Using Alum and Calcium Chloride. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 10(2).
- Momberg, G. A., & Oellermann, R. A. (1992). THE REMOVAL OF PHOSPHATE BY HYDROXYAPATITE AND STRUVITE CRYSTALLISATION IN SOUTH AFRICA. *Water Science & Technology*, 26(5–6), 987–996.
- Munch, E. V., & Barr, K. (2001). Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Res*, 35(1), 151–159.
- Phillips, H. M., Kobylinski, E., Barnard, J., & Wallis-Lage, C. (2014). Nitrogen and Phosphorus-Rich Sidestreams: Managing the Nutrient Merry-Go-Round. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2006(7), 5282–5304.
<https://doi.org/10.2175/193864706783763309>

- Pitman, A. R. (1999). Management of biological nutrient removal plant sludges-change the paradigms. *Water Research*, 33(5), 1141–1146. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00316-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00316-9)
- Pitman, A. R., Deacon, S. L., & Alexander, W. V. (1991). The thickening and treatment of sewage sludges to minimize phosphorus release. *Water Research*, 25(10), 1285–1294. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90069-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90069-3)
- Portugal, Á. de. (2019). O ciclo urbano da água. Retrieved from <https://www.adp.pt/pt/atividade/o-que-fazemos/o-ciclo-urbano-da-agua/?id=28>
- Qasim, S. R., & Zhu, G. (2018a). *Wastewater Treatment and Reuse Theory and Design Examples Volume 1: Principles and Basic Treatment*.
- Qasim, S. R., & Zhu, G. (2018b). *Wastewater Treatment and Reuse Theory and Design Examples Volume 2: Post-Treatment, Reuse, and Disposal*.
- Quintana, M., Colmenarejo, M. F., Barrera, J., García, G., García, E., & Bustos, A. (2004). Use of a Byproduct of Magnesium Oxide Production to Precipitate Phosphorus and Nitrogen as Struvite from Wastewater Treatment Liquors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(2), 294–299. <https://doi.org/10.1021/jf0303870>
- Ren, W., Zhou, Z., Wan, L., Hu, D., Jiang, L., & Wang, L. (2015). Optimization of phosphorus removal from reject water of sludge thickening and dewatering process through struvite precipitation. *Desalination and Water Treatment*. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1072059>
- Schmidt, I., Slikers, O., Schmid, M., Bock, E., Fuerst, J., Kuenen, J. G., ... Strous, M. (2003). New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiology Reviews*, 27(4), 481–492. [https://doi.org/10.1016/S0168-6445\(03\)00039-1](https://doi.org/10.1016/S0168-6445(03)00039-1)
- Shaddel, S., Ucar, S., Andreassen, J.-P., & Østerhus, S. W. (2019). Enhancing efficiency and economy of phosphorus recovery process by customizing the product based on sidestream characteristics. *Water Science and Technology*, 79(9), 1777–1789. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.178>
- Silva, D. A. F. da. (2016). *Análise dos consumos energéticos nas ETAR . Casos de estudo : ETAR do Seixal e Sesimbra* . Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade Nova de Lisboa.
- Singer, P. C., & Lawler, D. F. (1982). *TREATABILITY ANALYSIS OF DIGESTER SUPERNATANT AND OTHER RETURN FLOWS TO IMPROVE WASTEWATER TREATMENT PLANT EFFICIENCY*. School of Public Health University of North Carolina.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural*

- waters. (3ª Edição). John Wiley & Sons, New York.
- Thorndahl, U. (1993). Nitrogen Removal from Returned Liquors. *Water and Environment Journal*, 7(5), 492–496. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.1993.tb00877.x>
- Turovskiy, I. S., & Mathai, P. K. (2006). Wastewater Sludge Processing. In *Wastewater Sludge Processing*. <https://doi.org/10.1002/047179161X>
- U.S. EPA. (2010). Wastewater Technology Fact Sheet Dechlorination. *United States Environmental Protection Agency, August*. [https://doi.org/EPA 832-F-99-062](https://doi.org/EPA%20832-F-99-062)
- Urdalen, I. *Phosphorus recovery from municipal wastewater*. , (2014).
- Victor, A. M. F. (2010). *Valorização Agrícola de Lamas de ETAR: Enquadramento e Perspectivas Futuras*.
- Wang, D., Li, X., Ding, Y., Zeng, T., & Zeng, G. (2012). Nitrogen and Phosphorus Recovery from Wastewater and the Supernate of Dewatered Sludge. *Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture*, 1(3), 236–242. <https://doi.org/10.2174/2212798410901030236>
- Wett, B., Rostek, R., Rauch, W., & Ingerle, K. (1998). pH Controlled Reject - Water-Treatment. *Wat. Sci. Tech*, 37 (12), 165–172.
- Wu, Q., & Bishop, P. L. (2004). Enhancing struvite crystallization from anaerobic supernatant. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 3(1), 21–29. <https://doi.org/10.1139/S03-050>
- Xavier, L., Cammarota, M., Yokoyama, L., & Junior, I. (2014). Study of the recovery of phosphorus from struvite precipitation in supernatant line from anaerobic digesters of sludge Luciano Dias Xavier , Magali Christe Cammarota , Lídia Yokoyama. *Water Science & Technology*, 69(7), 1546–1551. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.033>
- Yang, Y., Zhao, Y. Q., Babatunde, A. O., & Kearney, P. (2009). Two strategies for phosphorus removal from reject water of municipal wastewater treatment plant using alum sludge. *Water Science and Technology*, 60(12), 3181–3189. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.609>
- Yang, Y., Zhao, Y. Q., Wang, S. P., Guo, X. C., Ren, Y. X., Wang, L., & Wang, X. C. (2011). A promising approach of reject water treatment using a tidal flow constructed wetland system employing alum sludge as main substrate. *Water Science & Technology*, 63(10), 2367–2374. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.575>
- Yetilmezsoy, K., & Sapci-zengin, Z. (2009). Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.025>

9. Anexos

Anexo I – Metodologia para a determinação do pH

Princípio do método

A medição do pH neste trabalho foi efetuada pelo método potenciométrico. Esta determinação baseia-se no facto de a diferença de potencial que se estabelece entre um eléctrodo de vidro e um eléctrodo de referência (calomelanos), quando mergulhados na mesma solução, ser função linear do pH da solução.

Reagentes

Os reagentes utilizados têm como único objetivo a calibração do eléctrodo de pH:

- Solução para o padrão de pH 4
- Solução para o padrão de pH 7
- Solução para o padrão de pH 10

Equipamento

- Soluções tampão de calibração
- Medidor de pH, equipado com um eléctrodo combinado de pH e de preferência, com um eléctrodo de compensação automática da temperatura
- Agitador magnético e barra magnética

Modo Operatório

- Calibre o eléctrodo combinado de pH com as soluções de pH 7 e 4, ou 7 e 10 conforme a gama de pH em que poderá situar-se o pH da amostra.
- Depois da calibração coloque o eléctrodo na amostra, suspendendo-o na solução de forma a não tocar nas paredes do recipiente, e registe o valor obtido. Pode agitar-se a solução, mas deve-se esperar que repouse antes de registar o valor. Em alternativa pode-se colocar a amostra em agitação, durante 15s, num agitador magnético. Depois de desligar a agitação deve-se aguardar que o pH estabilize durante 2 min antes de registar a leitura obtida no medidor de pH.
- Pode acontecer que em algumas amostras a leitura fornecida pelo medidor de pH sofra alguns desvios. Nestes casos deve-se aguardar por uma leitura estável antes de registar o valor final. Se a leitura não estabilizar, deve-se procurar calibrar de novo o eléctrodo. Se o desempenho do eléctrodo na calibração for aceitável, deve-se registar o valor atingido após 5 minutos de permanência do eléctrodo na amostra. O desvio pode ser devido a alterações químicas em progresso na amostra e não a deficiência do eléctrodo.
- Registe o valor de pH com duas casas decimais.

- Lave o(s) elétrodos com água destilada e seque-o(s) entre cada medição. Quando não estiver em utilização, o eletrodo deve estar mergulhado em água destilada ou numa solução tampão. Os elétrodos novos devem ser limpos com uma solução ácida fraca (0,01M) e subsequentemente mergulhados em solução tampão de pH 4.

Anexo II - Metodologia para a determinação da CQO (HACH-LANGE)

Fonte: HACH-LANGE (url: <https://pt.hach.com/teste-em-cuvete-de-cqo-100-2000-mg-l-o-sub-2-sub/product?id=26370298095>)

Equipamento necessário

- Espectrofotómetro multi-paramétrico HACH-LANGE, modelo DR3900;
- Digestor de amostras HACH-LANGE, modelo HT 200 S;

Reagentes

- Conjunto de reagentes e cuvete HACH-LANGE LCK514 para gama alta 100 – 2000 mg.L⁻¹.

Procedimento

- Agite a cuvete;
- Com uma pipeta adicione à cuvete 2,0 mL da amostra a analisar;
- Feche a cuvete e agite-a;
- Coloque a cuvete no digestor HT 200 S a uma temperatura de 170 °C, durante um período de 15 minutos;
- Retire a cuvete do digestor e coloque-a num suporte adequado;
- Agite-a cuidadosamente e abra-a;
- Limpe a cuvete e leia o valor do CQO no espectrofotómetro.

Certificado de Qualidade (LCK514)

Quality certificate Technical data for Validation of LCK514 (100-2000 mg/l COD)

Quality certificate

Technical data for cuvette test LCK514

Sensitivity	0.0005 Abs./ (mg/l)
Ordinate intersect	0.062 Abs.
Residual standard deviation	0.0017 Abs.
Method variation coefficient	0.33 %
Method standard deviation	3.5 mg/l
Confidence interval (95%)	± 8.7 mg/l

The technical data for cuvette test LCK514 were determined in conformity with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 „Calibration of analysis methods“.

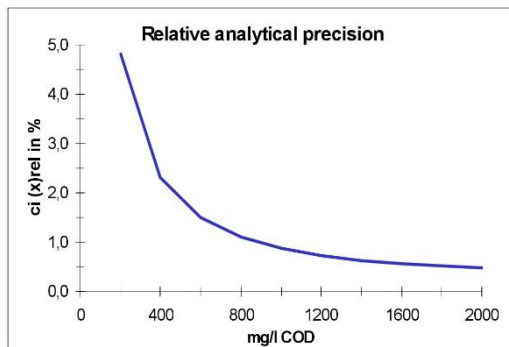
The series of the smallest and largest calibration standards exhibit normal distribution and are outlier- and trend-free.

The calibration gives a linear function.

Technical data in conformity with DIN 32645

Detection limit	4.6 mg/l
Quantitation limit	13.7 mg/l

The detection and the quantitation limits were determined in conformity with DIN 32645.



Result	Confidence interval (95%)
400 mg/l	± 9.3 mg/l
800 mg/l	± 8.8 mg/l
1200 mg/l	± 8.7 mg/l
1600 mg/l	± 9.0 mg/l
2000 mg/l	± 9.6 mg/l

HACH LANGE GmbH
Quality Management

Dr. Ralf Kloos



HACH LANGE GmbH
Willstätterstraße 11
D-40549 Düsseldorf
Tel. +49 (0)211-52 88-320
Fax +49 (0)211-52 88-143
Kundenservice@hach-lange.de
www.hach-lange.de

Anexo III - Metodologia para a determinação da CQO (Spectroquant)

Fonte: MERCK (url: http://www.merckmillipore.com/PT/en/product/COD-Cell-Test,MDA_CHEM-114541#overview)

Equipamento necessário

- Espectrofotómetro multi-paramétrico da photoLab: série WTW, modelo S6;
- Digestor da Spectroquant: modelo TR620;

Reagentes

- Conjunto de reagentes do kit Spectroquant 114541 para a gama 25 – 1500 mg.L⁻¹.

Procedimento

- Agite a cuvete;
- Adicione 3 mL da amostra a analisar à cuvete e agite-a;
- Coloque a cuvete no digestor, previamente aquecido a uma temperatura de 148°C, durante um período de 120 minutos;
- Retire a cuvete do digestor e deixe-a arrefecer durante um período de 10 minutos;
- Agite-a cuidadosamente, e complete o arrefecimento.
- Leia o valor da CQO no espectrofotómetro.



Certificate of quality

Qualitätszertifikat • Certificado de calidad

Applicability of Spectroquant® Test Kits for Self-Monitoring.

Eignung der Spectroquant® Testsätze zur Selbstüberwachung

Aptitud de los equipos de ensayo Spectroquant® para autovigilancia

The characteristic data of the procedure of the following test kit were determined in accordance with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 "Calibration of analysis methods" during the production control process.

Die Verfahrenskennzahlen für den unten genannten Testsatz wurden gemäß ISO 8466-1 und DIN 38402 A51

"Kalibrierung von Analysenverfahren" bei der Produktionsendkontrolle ermittelt.

Los datos característicos del procedimiento para el equipo de ensayo abajo citado se determinaron según ISO 8466-1 y DIN 38402 A51 "Calibración de procedimientos analíticos" durante el control final de producción.

Spectroquant® COD Cell Test, Cat. No. 114541

Spectroquant® CSB-Küvettest, Art.-Nr. 114541

Spectroquant® Test en cubetas DQO, Art. Núm. 114541

Measuring Range / Messbereich / Intervalo de medida	25 – 1500 mg/l COD / CSB / DQO
Sensitivity: 0.010 A (absorbance) = Empfindlichkeit: 0.010 E (Extinktion) = Sensibilidad: 0.010 A (absorbancia) =	17 mg/l COD / CSB / DQO
Lower Limit of Detection (LLD) Nachweisgrenze Límite de detección	6.9 mg/l COD / CSB / DQO
Method Detection Limit (MDL) Bestimmungsgrenze Límite de determinación	18 mg/l COD / CSB / DQO
Confidence Interval (P = 95 %) (average value of lots) Vertrauensbereich (95 % Wahrscheinlichkeit) (Mittelwert aller Chargen) Intervalo de confianza (95 % de probabilidad) (valor medio de todos los lotes)	± 12 mg/l COD / CSB / DQO
Standard Deviation of the Method (average value of lots) Verfahrensstandardabweichung (Mittelwert aller Chargen) Desviación estándar del procedimiento (valor medio de todos los lotes)	± 4.9 mg/l COD / CSB / DQO
Variation Coefficient of the Method (average value of lots) Verfahrensvariationskoeffizient (Mittelwert aller Chargen) Coefficiente de variación del procedimiento (valor medio de todos los lotes)	± 0.65 %
Number of Lots for calculation Anzahl Produktionschargen zur Berechnung Número de lotes de producción para el cálculo	70
Accuracy / Genauigkeit / Exactitud	± 29 mg/l COD / CSB / DQO

Merck KGaA, Darmstadt, 06.06.2016

This document is computer-generated and is valid without a signature.
Dieses Dokument wurde maschinell erstellt und ist ohne Unterschrift gültig.
Este documento se ha creado de forma automática y es válido sin firma.

Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany • EMD Millipore Corporation, Billerica, USA

Anexo IV- Metodologia para a determinação do Azoto Total (HACH-LANGE)

Fonte: HACH-LANGE (url: <https://pt.hach.com/laton-teste-em-cuvete-para-azoto-total-20-100-mg-l-tn-sub-b-sub/product-downloads?id=26370298037&callback=qs>)

Equipamento necessário

- Espectrofotómetro multi-paramétrico HACH-LANGE, modelo DR3900;
- Digestor de amostras HACH-LANGE, modelo HT 200 S;

Reagentes

- Conjunto de reagentes e cuvete HACH-LANGE LCK388 para gama alta 20–100 mg.L⁻¹.

Procedimento

- Adicione 0,2 mL da amostra homogeneizada a analisar à cuvete;
- Com uma pipeta adicione à cuvete anterior 2,3 mL da solução A;
- Adicione com uma pinça uma pastilha do reagente B à cuvete;
- Coloque a cuvete no digestor HT 200 S a uma temperatura de 170 °C, durante um período de 15 minutos;
- Retire a cuvete do digestor e coloque-a num suporte adequado;
- Agite-a cuidadosamente e abra-a;
- Com uma pipeta retire 0,5 mL de amostra digerida da cuvete de maior diâmetro e coloque cuidadosamente na cuvete de menor diâmetro
- Adicione à cuvete de menor diâmetro 0,2 mL de solução D e tape-a;
- Inverta a cuvete algumas vezes para misturar a amostra e deixe-a repousar durante 15 minutos;
- Após o tempo pretendido limpe a cuvete e leia o valor do azoto total no espectrofotómetro.

Certificado de Qualidade (LCK338)

Quality certificate Technical data for Validation of LCK338; LatoN (TNb) (20 - 100 mg/L N)

Quality certificate
Rev. 17-May-2018

Technical data for cuvette test LCK338

Sensitivity	0.0081 Abs./mg/L
Ordinate intercept	0.147 Abs.
Residual standard deviation	0.0048 Abs.
Method variation coefficient	1.09 %
Method standard deviation	0.60 mg/L
Confidence interval (95%)	1.45 mg/L
Correlation coefficient (r^2)	0.9997

The technical data for cuvette test LCK338 were determined in conformity with ISO 8466-2 and DIN 38402 A51 „Calibration of analysis methods“.

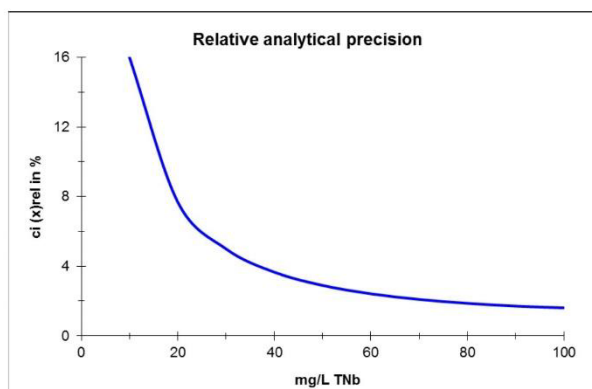
The series of the smallest and largest calibration standards exhibit normal distribution and are outlier- and trend-free.

The calibration gives a linear function.

Technical data in conformity with DIN 32645

Detection limit	0.65 mg/L
Quantitation limit	1.95 mg/L

The detection and the quantitation limits were determined in conformity with DIN 32645.



Result	Confidence interval (95%)
20 mg/L	± 1.5 mg/L
40 mg/L	± 1.5 mg/L
60 mg/L	± 1.4 mg/L
80 mg/L	± 1.5 mg/L
100 mg/L	± 1.6 mg/L

HACH LANGE GmbH
Product Management

Dr. Ralf Kloos

HACH LANGE GmbH
Willstätterstraße 11
D-40549 Düsseldorf
Tel. +49 (0)211-52 88-320
Fax +49 (0)211-52 88-210
Info-export@hach.com
www.hach.com



Anexo V - Metodologia para a determinação do Azoto Total (Spectroquant)

Fonte: MERCK (url: http://www.merckmillipore.com/PT/en/product/Nitrogen-total-Cell-Test,MDA_CHEM-114763#documentation) (10 – 150mg.L⁻¹);

Equipamento necessário

- Espectrofotómetro multi-paramétrico da photoLab: série WTW, modelo S6;
- Digestor da Spectroquant: modelo TR620.

Reagentes

- Conjunto de reagentes do kit Spectroquant 114763 para a gama 10 – 150 mg.L⁻¹.

Procedimento

- Adicione ao frasco de reação 1,0 mL da amostra a analisar, 9,0 mL de água destilada, uma dose do reagente N-1K e 6 gotas do reagente N-2K;
- Agite o frasco;
- Coloque o frasco no digestor, previamente aquecido a uma temperatura de 120°C, durante um período de 60 minutos;
- Retire-o do digestor e deixe-o arrefecer durante um período de 10 minutos;
- Agite-o e complete o arrefecimento;
- Adicione à cuvete 1,0 mL da amostra digerida e uma dose do coagulante N-3K.
- Agite-a e espere 10 minutos.
- Limpe-a e leia o valor de azoto total no espectrofotómetro.



certificate of quality

qualitätszertifikat • certificado de calidad

Applicability of Spectroquant® Test Kits for Self-Monitoring Eignung der Spectroquant® Testsätze zur Selbstüberwachung Aptitud de los equipos de ensayo Spectroquant® para autovigilancia

The characteristic data of the procedure of the following test kit were determined in accordance with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 "Calibration of analysis methods" during the production control process.
Die Verfahrenskennndaten für den unten genannten Testsatz wurden gemäß ISO 8466-1 und DIN 38402 A51 "Kalibrierung von Analysenverfahren" bei der Produktionsendkontrolle ermittelt.
Los datos característicos del procedimiento para el equipo de ensayo abajo citado se determinaron según ISO 8466-1 y DIN 38402 A51 "Calibración de procedimientos analíticos" durante el control final de producción.

Spectroquant® Nitrogen (total) Cell Test, Cat. No. 114763 Spectroquant® Stickstoff (gesamt)-Küvettest, Art.-Nr. 114763 Spectroquant® Test en cubetas Nitrógeno total, Art. Núm. 114763

Measuring Range / Messbereich / Intervalo de medida	10 – 150 mg/l N
Sensitivity: 0.010 A (absorbance) = Empfindlichkeit: 0.010 E (Extinktion) = Sensibilidad: 0.010 A (absorbancia) =	2 mg/l N
Lower Limit of Detection (LLD) Nachweisgrenze Límite de detección	2.1 mg/l N
Method Detection Limit (MDL) Bestimmungsgrenze Límite de determinación	5 mg/l N
Confidence Interval (P = 95 %) (average value of lots) Vertrauensbereich (95 % Wahrscheinlichkeit) (Mittelwert aller Chargen) Intervalo de confianza (95 % de probabilidad) (valor medio de todos los lotes)	± 3 mg/l N
Standard Deviation of the Method (average value of lots) Verfahrensstandardabweichung (Mittelwert aller Chargen) Desviación estándar del procedimiento (valor medio de todos los lotes)	± 1.1 mg/l N
Variation Coefficient of the Method (average value of lots) Verfahrensvariationskoeffizient (Mittelwert aller Chargen) Coefficiente de variación del procedimiento (valor medio de todos los lotes)	± 1.4 %
Number of Lots for calculation Anzahl Produktionschargen zur Berechnung Número de lotes de producción para el cálculo	42
Accuracy / Genauigkeit / Exactitud	± 5 mg/l N

Merck KGaA, Darmstadt, Germany 05.10.2018

This document is computer-generated and is valid without signature.
Dieses Dokument wurde maschinell erstellt und ist ohne Unterschrift gültig.
Este documento se ha creado de forma automática y es válido sin firma.

Anexo VI - Metodologia para a determinação do Azoto Total (Spectroquant)

Fonte: MERCK (url: http://www.merckmillipore.com/PT/en/product/Nitrogen-total-Cell-Test,MDA_CHEM-114537#documentation) (0,5 – 15 mg.L⁻¹)

Equipamento necessário

- Espectrofotómetro multi-paramétrico da photoLab: série WTW, modelo S6;
- Digestor da Spectroquant: modelo TR620.

Reagentes

- Conjunto de reagentes do kit Spectroquant 114537 para a gama 0,5 – 15 mg.L⁻¹.

Procedimento

- Adicione ao frasco de reação 10,0 mL da amostra a analisar, uma dose do reagente N-1K e 6 gotas do reagente N-2K;
- Agite o frasco;
- Coloque o frasco no digestor, previamente aquecido a uma temperatura de 120°C, durante um período de 60 minutos;
- Retire-o do digestor e deixe-o arrefecer durante um período de 10 minutos;
- Agite-o e complete o arrefecimento;
- Adicione à cuvete 1,5 mL da amostra digerida e 1 dose do coagulante N-3K.
- Agite-a e espere 10 minutos.
- Limpe-a e leia o valor de azoto total no espectrofotómetro.



certificate of quality

qualitätszertifikat • certificado de calidad

Applicability of Spectroquant® Test Kits for Self-Monitoring

Eignung der Spectroquant® Testsätze zur Selbstüberwachung

Aptitud de los equipos de ensayo Spectroquant® para autovigilancia

The characteristic data of the procedure of the following test kit were determined in accordance with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 "Calibration of analysis methods" during the production control process.
Die Verfahrenskennzahlen für den unten genannten Testsatz wurden gemäß ISO 8466-1 und DIN 38402 A51 "Kalibrierung von Analysenverfahren" bei der Produktionsendkontrolle ermittelt.
Los datos característicos del procedimiento para el equipo de ensayo abajo citado se determinaron según ISO 8466-1 y DIN 38402 A51 "Calibración de procedimientos analíticos" durante el control final de producción.

Spectroquant® Nitrogen (total) Cell Test, Cat. No. 114537 Spectroquant® Stickstoff (gesamt)-Küvettest, Art.-Nr. 114537 Spectroquant® Test en cubetas Nitrógeno total, Art. Núm. 114537

Measuring Range / Messbereich / Intervalo de medida	0.5 – 15.0 mg/l N
Sensitivity: 0.010 A (absorbance) = Empfindlichkeit: 0.010 E (Extinktion) = Sensibilidad: 0.010 A (absorbancia) =	0.1 mg/l N
Lower Limit of Detection (LLD) Nachweisgrenze Límite de detección	0.17 mg/l N
Method Detection Limit (MDL) Bestimmungsgrenze Límite de determinación	0.5 mg/l N
Confidence Interval (P = 95 %) (average value of lots) Vertrauensbereich (95 % Wahrscheinlichkeit) (Mittelwert aller Chargen) Intervalo de confianza (95 % de probabilidad) (valor medio de todos los lotes)	± 0.3 mg/l N
Standard Deviation of the Method (average value of lots) Verfahrensstandardabweichung (Mittelwert aller Chargen) Desviación estándar del procedimiento (valor medio de todos los lotes)	± 0.14 mg/l N
Variation Coefficient of the Method (average value of lots) Verfahrensvariationskoeffizient (Mittelwert aller Chargen) Coeficiente de variación del procedimiento (valor medio de todos los lotes)	± 1.7 %
Number of Lots for calculation Anzahl Produktionschargen zur Berechnung Número de lotes de producción para el cálculo	47
Accuracy / Genauigkeit / Exactitud	± 0.6 mg/l N

Merck KGaA, Darmstadt, Germany 05.10.2018

This document is computer-generated and is valid without signature.
Dieses Dokument wurde maschinell erstellt und ist ohne Unterschrift gültig.
Este documento se ha creado de forma automática y es válido sin firma.

Anexo VII - Metodologia para a determinação do Azoto Amoniacal (HACH-LANGE)

Fonte: HACH-LANGE (url: <https://pt.hach.com/teste-em-cuvete-para-amonio-2-0-47-0-mg-l-nh-sub-4-sub-n/product?id=26370274033&callback=qs>)

Equipamento necessário

- Espectrofotómetro multi-paramétrico HACH-LANGE, modelo DR3900.

Reagentes

- Conjunto de reagentes e cuvete HACH-LANGE LCK303 para gama alta 2,0 – 47,0 mg.L⁻¹.

Procedimento

- Adicione 0,2 mL da amostra homogeneizada a analisar à cuvete;
- Remover cuidadosamente a película da tampa (*DosiCap Zip*) da cuvete, invertendo-a e colocando-a novamente na cuvete;
- Feche a cuvete e agite-a;
- Deixe-a repousar durante 15 minutos;
- Após o tempo pretendido limpe a cuvete e leia o valor do azoto amoniacal no espectrofotómetro.

Quality certificate
Technical data for Validation
of LCK303
(2.5-60 mg/l Ammonium)

Quality certificate

Technical data for cuvette test LCK303
(Results as NH_4)

Sensitivity	0.0357 Abs./(mg/l)
Ordinate intersect	0.058 Abs.
Residual standard deviation	0.0121 Abs.
Method variation coefficient	1.03 %
Method standard deviation	0.3 mg/l
Confidence intervall (95%)	± 0.8 mg/l

The technical data for cuvette test LCK303 were determined in conformity with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 „Calibration of analysis methods“.

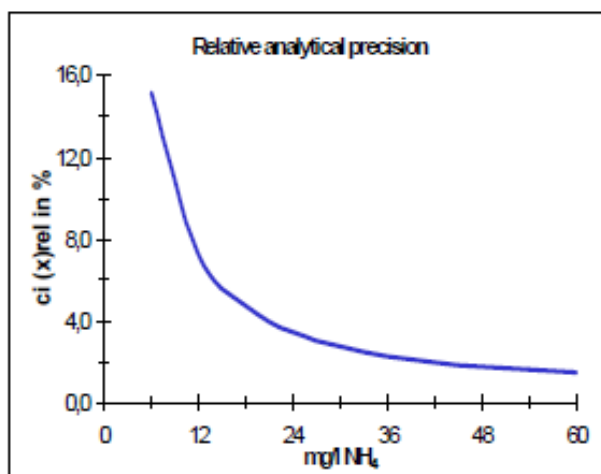
The series of the smallest and largest calibration standards exhibit normal distribution and are outlier- and trend-free.

The calibration gives a linear function.

Technical data in conformity with DIN 32645

Detection limit	0.17 mg/l
Quantitation limit	0.50 mg/l

The detection and the quantitation limits were determined in conformity with DIN 32645.



Result	Confidence intervall (95%)
12 mg/l	± 0.87 mg/l
24 mg/l	± 0.83 mg/l
36 mg/l	± 0.82 mg/l
48 mg/l	± 0.85 mg/l
60 mg/l	± 0.91 mg/l

HACH LANGE GmbH
Quality Management

R. Kloos

Dr. Ralf Kloos



HACH LANGE GmbH
Willstätterstraße 11
D-40549 Düsseldorf
Tel. +49 (0)211-52 88-320
Fax +49 (0)211-52 88-143
Kundenservice@hach-lange.de
www.hach-lange.de

Anexo VIII - Metodologia para a determinação do Azoto Amoniacal (Spectroquant)

Fonte: Spectroquant (url: http://www.merckmillipore.com/PT/en/product/Ammonium-Cell-Test,MDA_CHEM-114559#documentation)

Equipamento necessário

- Espectrofotómetro multi-paramétrico da photoLab: série WTW, modelo S6;

Reagentes

- Conjunto de reagentes do kit Spectroquant 114559 para a gama 4,0 – 80,0 mg.L⁻¹.

Procedimento

- Adicione à cuvete 0,10 mL da amostra e uma dose do coagulante NH₄ - 1K;
- Espere 15 minutos.
- Limpe-a e leia o valor de azoto amoniacal no espectrofotómetro.



certificate of quality

qualitätszertifikat • certificado de calidad

Applicability of Spectroquant® Test Kits for Self-Monitoring Eignung der Spectroquant® Testsätze zur Selbstüberwachung Aptitud de los equipos de ensayo Spectroquant® para autovigilancia

The characteristic data of the procedure of the following test kit were determined in accordance with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 "Calibration of analysis methods" during the production control process.
Die Verfahrenskennzahlen für den unten genannten Testsatz wurden gemäß ISO 8466-1 und DIN 38402 A51 "Kalibrierung von Analysenverfahren" bei der Produktionsendkontrolle ermittelt.
Los datos característicos del procedimiento para el equipo de ensayo abajo citado se determinaron según ISO 8466-1 y DIN 38402 A51 "Calibración de procedimientos analíticos" durante el control final de producción.

Spectroquant® Ammonium Cell Test, Cat. No. 114559 Spectroquant® Ammonium-Küvettest, Art.-Nr. 114559 Spectroquant® Test en cubetas Amonio, Art. Núm. 114559

Measuring Range / Messbereich / Intervalo de medida	4.0 – 80.0 mg/l NH ₄ -N
Sensitivity: 0.010 A (absorbance) = Empfindlichkeit: 0.010 E (Extinktion) = Sensibilidad: 0.010 A (absorbancia) =	0.4 mg/l NH ₄ -N
Lower Limit of Detection (LLD) Nachweisgrenze Límite de detección	0.10 mg/l NH ₄ -N
Method Detection Limit (MDL) Bestimmungsgrenze Límite de determinación	0.5 mg/l NH ₄ -N
Confidence Interval (P = 95 %) (average value of lots) Vertrauensbereich (95 % Wahrscheinlichkeit) (Mittelwert aller Chargen) Intervalo de confianza (95 % de probabilidad) (valor medio de todos los lotes)	± 1.2 mg/l NH ₄ -N
Standard Deviation of the Method (average value of lots) Verfahrensstandardabweichung (Mittelwert aller Chargen) Desviación estándar del procedimiento (valor medio de todos los lotes)	± 0.51 mg/l NH ₄ -N
Variation Coefficient of the Method (average value of lots) Verfahrensvariationskoeffizient (Mittelwert aller Chargen) Coefficiente de variación del procedimiento (valor medio de todos los lotes)	± 1.2 %
Number of Lots for calculation Anzahl Produktionschargen zur Berechnung Número de lotes de producción para el cálculo	53
Accuracy / Genauigkeit / Exactitud	± 2.0 mg/l NH ₄ -N

Merck KGaA, Darmstadt, Germany 05.10.2018

This document is computer-generated and is valid without signature.
Dieses Dokument wurde maschinell erstellt und ist ohne Unterschrift gültig.
Este documento se ha creado de forma automática y es válido sin firma.

Anexo IX - Metodologia para a determinação do Fósforo Total (HACH-LANGE)

Fonte: HACH-LANGE (url: <https://pt.hach.com/teste-em-cuvete-para-fosfato-orto-total-2-0-20-0-mg-l-po-sub-4-sub-p/product-details?id=26370298049&callback=qs> (**gama 2,0 – 20,0 mg/L**); <https://pt.hach.com/teste-em-cuvete-para-fosfato-orto-total-0-5-5-0-mg-l-po-sub-4-sub-p/product-downloads?id=26370298047&callback=qs> (**gama 0,5 – 5,0 mg/L**))

Equipamento necessário

- Espectrofotómetro multi-paramétrico HACH-LANGE, modelo DR3900;
- Digestor de amostras HACH-LANGE, modelo HT 200 S;

Reagentes

- Conjunto de reagentes e cuvete HACH-LANGE LCK350 para gama alta 2,0–20,0 mg.L⁻¹.
- Conjunto de reagentes e cuvete HACH-LANGE LCK348 para gama alta 0,5 – 5,0 mg.L⁻¹.

Procedimento

- Pipete 0,4 mL (0,5 mL para a gama 0,5 – 5,0 mg.L⁻¹) da amostra a analisar para a cuvete;
- Remover cuidadosamente a película da tampa (*DosiCap Zip*) da cuvete, invertendo-a e colocando-a novamente na cuvete;
- Agite a cuvete e introduza-a de imediato no digestor (previamente aquecido a uma temperatura de 170°C) durante um período de 15 minutos;
- Deixe-a arrefecer;
- Pipete 0,5 mL da solução B (0,2 mL para a gama 0,5 – 5,0 mg.L⁻¹) e troque a tampa pela *DosiCap C*;
- Agite-a espere 10 minutos;
- Após o tempo pretendido limpe a cuvete e leia o valor do fósforo total no espectrofotómetro.

Certificado de Qualidade (LCK350)

Quality certificate Technical data for Validation of LCK350 (2-20 mg/l Ptot, Total Phosphor)

Quality certificate

Technical data for cuvette test LCK350
(Results as PO₄-P)

Sensitivity	0.049 Abs./ (mg/l)
Ordinate intersect	0.107 Abs.
Residual standard deviation	0.0045 Abs.
Method variation coefficient	0.83 %
Method standard deviation	0.091 mg/l
Confidence interval (95%)	± 0.221 mg/l

The technical data for cuvette test LCK350 were determined in conformity with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 „Calibration of analysis methods“.

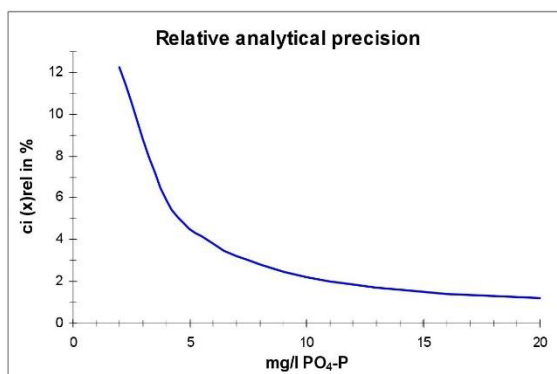
The series of the smallest and largest calibration standards exhibit normal distribution and are outlier- and trend-free.

The calibration gives a linear function.

Technical data in conformity with DIN 32645

Detection limit	0.052 mg/l
Quantitation limit	0.156 mg/l

The detection and the quantitation limits were determined in conformity with DIN 32645.



Result	Confidence interval (95%)
4.0 mg/l	± 0.235 mg/l
8.0 mg/l	± 0.224 mg/l
12.0 mg/l	± 0.221 mg/l
16.0 mg/l	± 0.228 mg/l
20.0 mg/l	± 0.245 mg/l

HACH LANGE GmbH
Quality Management


Dr. Ralf Kloos



HACH LANGE GmbH
Willstätterstraße 11
D-40549 Düsseldorf
Tel. +49 (0)211-52 88-320
Fax +49 (0)211-52 88-143
Kundenservice@hach-lange.de
www.hach-lange.de

Certificado de Qualidade (LCK348)

Quality certificate Technical data for Validation of LCK348 (0.5-5.0 mg/l P_{tot}, Total Phosphor)

Quality certificate

Technical data for cuvette test LCK348
(Results as PO₄-P)

Sensitivity	0.152 Abs./ (mg/l)
Ordinate intersect	0.113 Abs.
Residual standard deviation	0.0028 Abs.
Method variation coefficient	0.67 %
Method standard deviation	0.018 mg/l
Confidence interval (95%)	± 0.045 mg/l

The technical data for cuvette test LCK348 were determined in conformity with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 „Calibration of analysis methods“.

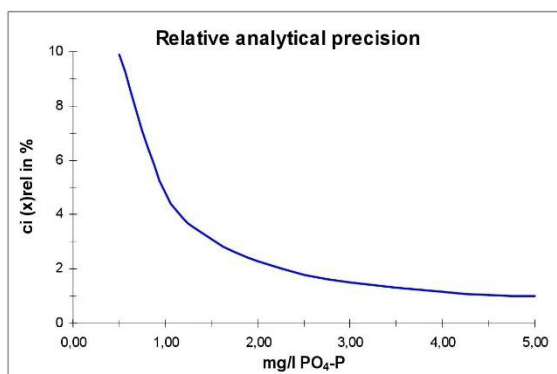
The series of the smallest and largest calibration standards exhibit normal distribution and are outlier- and trend-free.

The calibration gives a linear function.

Technical data in conformity with DIN 32645

Detection limit	0.041 mg/l
Quantitation limit	0.123 mg/l

The detection and the quantitation limits were determined in conformity with DIN 32645.



Result	Confidence interval (95%)
1.0 mg/l	± 0.048 mg/l
2.0 mg/l	± 0.045 mg/l
3.0 mg/l	± 0.045 mg/l
4.0 mg/l	± 0.046 mg/l
5.0 mg/l	± 0.049 mg/l

HACH LANGE GmbH
Quality Management


Dr. Ralf Kloos



HACH LANGE GmbH
Willstätterstraße 11
D-40549 Düsseldorf
Tel. +49 (0)211-52 88-320
Fax +49 (0)211-52 88-143
Kundenservice@hach-lange.de
www.hach-lange.de

Anexo X - Metodologia para a determinação do Fósforo Total (Spectroquant)

Fonte Spectroquant (url: http://www.merckmillipore.com/PT/en/product/Phosphate-Cell-Test,MDA_CHEM-114729#documentation)

Equipamento necessário

- Espectrofotômetro multi-paramétrico da photoLab: série WTW, modelo S6;
- Digestor da Spectroquant: modelo TR620;

Reagentes

- Conjunto de reagentes do kit Spectroquant 114729 para a gama 0,5 – 25,0 mg.L⁻¹.

Procedimento

- Ajuste o valor de pH da amostra a analisar de modo a que se encontre no intervalo entre 0 e 10
- Filtre a amostra e pipete 1 mL da amostra para a cuvete, e adicione uma dose do coagulante P - 1K;
- Coloque-a no digestor, previamente aquecido a uma temperatura de 120 °C, durante um período de 30 minutos
- Retire-a e deixe arrefecer;
- Agite-a e adicione 5 gotas do reagente P – 2K e uma dose do reagente P- 3K;
- Agite-a e espere 5 minutos;
- Leia o valor de fósforo total no espectrofotômetro.

Supelco.

certificate of quality

qualitätszertifikat • certificado de calidad

Applicability of Spectroquant® Test Kits for Self-Monitoring Eignung der Spectroquant® Testsätze zur Selbstüberwachung Aptitud de los equipos de ensayo Spectroquant® para autovigilancia

The characteristic data of the procedure of the following test kit were determined in accordance with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 "Calibration of analysis methods" during the production control process.
Die Verfahrenskennzahlen für den unten genannten Testsatz wurden gemäß ISO 8466-1 und DIN 38402 A51 "Kalibrierung von Analyseverfahren" bei der Produktionsendkontrolle ermittelt.
Los datos característicos del procedimiento para el equipo de ensayo abajo citado se determinaron según ISO 8466-1 y DIN 38402 A51 "Calibración de procedimientos analíticos" durante el control final de producción.

Spectroquant® Phosphate Cell Test, Cat. No. 114729 Spectroquant® Phosphat-Küvettentest, Art.-Nr. 114729 Spectroquant® Test en cubetas Fosfatos, Art. Núm. 114729

Measuring Range / Messbereich / Intervalo de medida	0.5 – 25.0 mg/l PO ₄ -P
Sensitivity: 0.010 A (absorbance) = Empfindlichkeit: 0.010 E (Extinktion) = Sensibilidad: 0.010 A (absorbancia) =	0.1 mg/l PO ₄ -P
Lower Limit of Detection (LLD) Nachweisgrenze Límite de detección	0.04 mg/l PO ₄ -P
Method Detection Limit (MDL) Bestimmungsgrenze Límite de determinación	0.1 mg/l PO ₄ -P
Confidence Interval (P = 95 %) (average value of lots) Vertrauensbereich (95 % Wahrscheinlichkeit) (Mittelwert aller Chargen) Intervalo de confianza (95 % de probabilidad) (valor medio de todos los lotes)	± 0.3 mg/l PO ₄ -P
Standard Deviation of the Method (average value of lots) Verfahrensstandardabweichung (Mittelwert aller Chargen) Desviación estándar del procedimiento (valor medio de todos los lotes)	± 0.13 mg/l PO ₄ -P
Variation Coefficient of the Method (average value of lots) Verfahrensvariationskoeffizient (Mittelwert aller Chargen) Coefficiente de variación del procedimiento (valor medio de todos los lotes)	± 1.1 %
Number of Lots for calculation Anzahl Produktionschargen zur Berechnung Número de lotes de producción para el cálculo	56
Accuracy / Genauigkeit / Exactitud	± 0.4 mg/l PO ₄ -P

Merck KGaA, Darmstadt, Germany 28.02.2019

This document is computer-generated and is valid without signature.
Dieses Dokument wurde maschinell erstellt und ist ohne Unterschrift gültig.
Este documento se ha creado de forma automática y es válido sin firma.



Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany • EMD Millipore Corporation, Burlington, USA

Anexo XI - Metodologia para a determinação dos Sólidos Suspensos Totais

Princípio do método

A determinação dos sólidos suspensos totais realiza-se através da filtração e secagem de uma amostra de volume conhecido, num cadinho previamente tarado.

Equipamento

- Filtro de microfibra;
- Balança analítica: Saroutius;
- Estufa: modelo Venticell – MMM Group;
- Exsicador;
- Filtração em vácuo, composta por:
 - Copo;
 - Porta-filtros;
 - Bomba;
 - Kitasato;
 - Frasco de 3 tobuladuras;
 - Garras.

Procedimento

- Limpe o filtro de microfibra de vidro com água destilada sob vácuo;
- Coloque um cadinho de porcelana com o filtro de microfibra na estufa a 105°C durante 2 horas;
- Retire o cadinho com o filtro de microfibra para o exsicador e espere que arrefeça;
- Pese o cadinho na balança analítica e registe o seu peso (A) (g);
- Meça, com pipeta, um volume V (mL) de amostra para o cadinho;
- Coloque o cadinho na estufa a 105°C durante 2 horas;
- Retire o cadinho para o exsicador e espere que arrefeça;
- Pese o cadinho em balança analítica (B);

$$\text{Cálculos ST (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{(B-A)}{V_{\text{amostra}}} * 10^6$$

Anexo XII – Análise à composição iónica da amostra de insolúveis de cal



Laboratório de Análises

Serviço de Espectroscopia de Emissão Atómica

Operator	Carla Rodrigues	Internal number	19-1267
Submitted by	Prof. Pedro Mano / DCEA	Analysis date	06-09-19
Responsible	Prof. Pedro Mano / DCEA		

Semi-quantitative analysis

Element	Line	Elements concentration (mg/l)
		Sample
Ag	328.028	ND
Al	396.152	0.88
As	189.042	ND
B	249.773	ND
Ba	455.403	1.10
Bi	223.061	ND
Ca	422.673	560
Cd	226.502	ND
Co	228.616	ND
Cr	267.716	ND
Cu	224.700	ND
Fe	259.940	0.17
Hg	194.163	ND
K	766.490	3.31
Li	670.784	ND
Mg	279.553	2.00
Mn	257.610	ND
Mo	202.030	ND
Na	588.995	1.42

Serviço de Espectroscopia de Emissão Atómica

Requimte/CQPB
 Depto. de Química FCT/UNL
 Campus de Caparica
 2829-516 Moscote de Caparica, Portugal

Tel: +351 212947805
 Fax: +351 2129483509
 Email: carla@requimte.pt

www.dq.fct.unl.pt/laboratorio-de-analises

Laboratório de Análises

Serviço de Espectroscopia de Emissão Atómica

Ni	221.647	ND
P	214.914	0.23
Pb	220.353	ND
Sb	206.833	ND
Se	196.026	ND
Si	251.611	0.94
Sn	189.989	ND
Sr	407.771	4.62
Ti	334.941	ND
Tl	190.864	ND
V	292.402	ND
W	207.911	ND
Zn	213.856	ND
Zr	543.825	ND

ND: not
detected

A Técnica

Carla Rodrigues

Serviço de Espectroscopia de Emissão Atómica

Requimte/QQFB
Dep. de Química FCT/UNL
Campus de Caparica
2829-116 Monte de Caparica, Portugal

Tel: +351 212947805
Fax: +351 212948550
Email: qrq@fct.unl.pt

www.dq.fct.unl.pt/laboratorio-de-analises

